Zur Kenntnis der Acetylierung und Carbanilidbildung bei 1,3-Dicarbonylverbindungen und verwandten Körpern.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Juni 1906 von

Fritz Breest

aus Pieske, Prov. Posen.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1906.

Zur Kenntnis der Acetylierung und Carbanilidbildung bei 1,3-Dicarbonylverbindungen und verwandten Körpern.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

(Sektion II)

der

Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt im Juni 1906 von

Fritz Breest

aus Pieske, Prov. Posen.

MÜNCHEN

Druck von Val. Höfling, Lämmerstrafse Nr. 1.

1906.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552318_0163

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Professor Dr. W. Dieckmann, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie Herrn Geheimrat Prof. Dr. Adolf Ritter von Baeyer für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse an dieser Stelle meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsangabe.

Seite

Theoretischer Teil.

A. Formylphenylessigsäureester 7
B. Triacetsäurelacton 9
C. Cyanessigsäureester 22
D. Laevulinsäure 27

Experimenteller Teil.

A. Formylphenylessigsäureester und Phenylisocyanat . . . 30
B. Triacetsäurelacton: Einwirkung von
1. Essigsäureanhydrid 32
2. Acetylchlorid 34
3. Buttersäureanhydrid 35
4. Phenylisocyanat 36
Dehydracetsäure und Phenylisocyanat.
5. Diazobenzolchlorid 37
Dehydracetsäure und Diazobenzolchlorid.
6. Brom 39
Bromtriacetsäurelacton und Essigsäureanhydrid.
Dehydracetsäure und Brom.
7. Formaldehyd 41
Methylenbistriacetsäurelacton und Essigsäureanhydrid.
8. Acetaldehyd 44
9. Benzaldehyd 45
Benzylidenbistriacetsäurelacton und Essigsäureanhydrid.
10. Aceton 48
11. Orthoameisensäureester 48
Orthoameisensäureester und Dehydracetsäure.
Orthoameisensäureester und Dimethyldihydroresorcin.

Orthoameisensäureester und:
Dimethylanilin, Acetanilid, Resorcin, Orcin . . . 50

C. Cyanessigsäureester.
I. Einwirkung von Säureanhydriden.
a) Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von:
1. Natriumacetat,
2. Pyridin.

b) Benzoesäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid, Phtalsäureanhydrid,
Essigsäureanhydrid und Homophtalsäureester, Phenylessigsäureester, Benzylcyanid.
II. Einwirkung von Säurechloriden 54
a) Acetylchlorid,
Acetylchlorid und Malonsäureester.
b) Isobutyrylchlorid.
c) Isovalerylchlorid.
d) Benzoylchlorid und Succinylchlorid.
III. Cyanacetophenon und: 57
a) Essigsäureanhydrid,
b) Acetylchlorid.
D. Laevulinsäure und Phenylisocyanat 58
Laevulinsäureester.
β-Benzoylpropionsäure und Phenylisocyanat 60
Essigsäureanhydrid und β-Benzoylpropionsäure.

Pyromekonsäure 61
Diacetbernsteinsäureester 62
Acetonylaceton 62

Theoretischer Teil.

Auf Grund der Versuche von Goldschmidt und Meifsler[1]) hat man lange Zeit angenommen, dafs das Phenylisocyanat als Reagens auf die Hydroxylgruppe auch bei der Untersuchung tautomerer 1,3-Dicarbonylverbindungen eine Entscheidung zwischen Keto- und Enolform ermögliche und zur Konstitutionsbestimmung dienen könne.

Die Annahme Goldschmidts, dafs das Phenylisocyanat Umlagerungen — die nach der von ihm vertretenen Ansicht durch Mitwirkung von Jonen bedingt erschienen — ausschlösse und lediglich mit Enolformen, und zwar unter Bildung von O-Carbaniliden reagiere, schien sich auch bei der Untersuchung von desmotrop-isomeren 1,3-Dicarbonylverbindungen zu bestätigen, als sich zeigte, dafs nach W. Wislicenus[2]) von den isomeren Formylphenylessigsäureestern und ebenso nach Knorr[3]) von den isomeren Acetylangelicalactonen nur die als Enolform charakterisierten Isomeren mit Phenylisocyanat reagieren.

Nach solchen Erfahrungen wurde das Phenylisocyanat von verschiedenen Seiten als einzig zuverlässiges Reagens auf die Enolform angesprochen und im Sinne Goldschmidts zur Konstitutionsbestimmung tautomerer 1,3-Dicarbonylverbindungen verwendet, wie z. B. J. Wislicenus das Dibenzoylmethan[4]) und das Benzoylaceton[5]) auf Grund der Bildung von Carbaniliden bei Einwirkung von Phenylisocyanat als Enole, und ihre Carbanilide als O-Carbanilide aufgefafst hat.

1) B. 23, 253.
2) A. 291, 198.
3) A. 303, 141 und 144.
4) A. 308, 233.
5) Siegfried, Dissertation, Leipzig 1901.

Eine Korrektur wurde notwendig, als sich zeigte, dafs die Addition von Phenylisocyanat an 1,3-Dicarbonylverbindungen in gewissen Fällen, z. B. beim Acetessigester, nicht unter Bildung eines O-Carbanilides verläuft, sondern zu einem C-Carbanilid führt.[1])

$$CH_3 . CO . CH_2 . CO_2C_2H_5 + O : C : N . C_6H_5$$

$$\longrightarrow CH_3 . CO . CH\begin{matrix}\diagup CO_2C_2H_5 \\ \diagdown CO . NHC_6H_5\end{matrix} \quad \text{bzw.}$$

$$\longrightarrow CH_3 . COH : C\begin{matrix}\diagup CO_2C_2H_5 \\ \diagdown CO . NHC_6H_5\end{matrix}$$

Nachdem die Untersuchungen von Dieckmann und Hoppe[2]) ergeben hatten, dafs diese C-Carbanilidbildung sich bei 1,3-Diketonen, β-Ketoncarbonsäureestern und dem Malonsäureester[3]) wiederfindet, führte exakte Erforschung zu dem bemerkenswerten Resultat, dafs die C-Carbanilidbildung in allen untersuchten Fällen von der Gegenwart alkalisch wirkender Kondensationsmittel bedingt wird und bei völligem Ausschlufs solcher Agentien ausbleibt.[4]) Wie die ebengenannten acyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen vereinigen sich auch cyclische 1,3-Diketone, Dihydroresorcine[5]) mit Phenylisocyanat bei Gegenwart von alkalisch wirkenden Agentien zu C-Carbaniliden. Bei Abwesenheit jedoch von Alkali bleibt eine Addition nicht aus, wie bei den vorgenannten Körpern, sondern es bilden sich O-Carbanilide der Hydroresorcine, die dann durch alkalisch wirkende Agentien sich bei gelindem Erwärmen leicht in die isomeren C-Verbindungen umlagern lassen.

Weitere Verfolgung der Verhältnisse bei der Phenylisocyanataddition machte es wahrscheinlich, dafs in manchen Fällen auch die Bildung von O-Carbaniliden nur in Gegenwart von Kondensationsmitteln eintritt, z. B. bei Oxymethylenacetessigsäureester und Formylphenylessigsäureester[6]).

Beobachtungen Dieckmanns hatten ergeben, dafs die Bildung des O-Carbanilides des α-Formylphenylessigsäureesters, die bei sorg-

1) Behrend und Meyer, B. 33, 623. — Dieckmann, B. 33, 2002.

2) Hoppe, Dissertation, München 1902. Vgl. Michael, B. 38, 22.

3) Zur Untersuchung kamen Acetylaceton, Benzoylaceton, Dibenzoylmethan, Benzoylessigsäureester, Malonsäureester.

4) Dieckmann, Hoppe und Stein, B. 37, 4628.

5) Unter Dihydroresorcinen, einfacher Hydroresorcinen (Vorländer, A. 309, 348) seien im folgenden auch die methyl- und phenylsubstituierten Hydroresorcine, die meist zur Reaktion kamen, verstanden.

6) Dieckmann, Hoppe und Stein, B. 37, 4630.

fältig gereinigtem Ester nur äufserst langsam erfolgt[1]), durch Zusatz einer Spur Natriumacetat eine starke Beschleunigung erfährt, und weiterhin, dafs β-Formylphenylessigsäureester bei sorgfältigstem Ausschlufs von Alkali auch in der Wärme nicht mit Phenylisocyanat reagierte, während nach Wislicenus der in der Kälte nicht reagierende β-Ester sich in der Wärme in den reaktionsfähigen α-Ester umwandeln, und als solcher nun das O-Carbanilid liefern sollte. Für die Nichtreaktionsfähigkeit des alkalifreien β-Esters in der Wärme gab es nun zwei Erklärungen. Einmal konnte die Umwandlung des β-Esters in die α-Form von der Anwesenheit von Alkali abhängig sein, insofern als bei Ausschlufs von Alkali die Umwandlung ausblieb, dann war das Ausbleiben der Reaktion dem unverändert gebliebenen reaktionsunfähigen β-Ester zuzuschreiben. Oder aber, die Umwandlung der β-Form in die α-Form hatte stattgefunden, aber die Reaktionsfähigkeit des α-Esters ist überhaupt von der Anwesenheit von Alkali bedingt, und bei Abwesenheit von Alkali kann auch die α-Form kein Carbanilid bilden.

Die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche haben nun ergeben, dafs die Umlagerung des β- und γ-Esters in den α-Ester auch bei sorgfältigstem Ausschlufs von Alkali eintritt, und dafs die bei Ausschlufs von Alkali, wenn überhaupt, dann nur sehr langsam erfolgende Bildung des O-Carbanilides durch eine Spur von Alkali aufserordentlich beschleunigt wird. Weder α- noch γ-Ester reagierten, als sie unter Ausschlufs von Alkali mit Phenylisocyanat zusammengebracht wurden, und teils längere Zeit im Wasserbade, teils nur eben bis zur Lösung erwärmt und dann Monate hindurch kühl aufbewahrt wurden. Der Geruch nach Isocyanat war in gleicher Stärke vorhanden, und unveränderter Formylphenylessigsäureester konnte in Form seines Kupfersalzes aus dem Gemisch isoliert werden. Wurde dem Gemisch aber ein wenig Alkali als Natriumacetat hinzugefügt, so trat nun Reaktion ein, und das Gemisch erstarrte zu dem O-Carbanilid.

α- und γ-Ester, bei Gegenwart von Natriumacetat mit Phenylisocyanat erwärmt, lieferten augenblicklich das O-Carbanilid.

Die Vermutung, dafs sich auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf 1,3-Dicarbonylverbindungen analoge Verhältnisse wiederfinden würden, erwies sich als begründet[2]). Die Bildung von

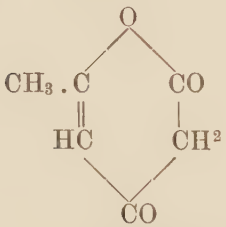
1) W. Wislicenus, A. 291, 200.

2) Dieckmann und Stein, B. 37, 3370.

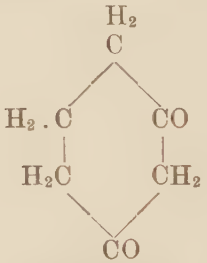
C-Derivaten, die schon früher von Pechmann[1]) und von Bernhard[2]) beobachtet worden war, tritt nur unter Mitwirkung kondensierender Agentien ein[3]), bleibt aber aus, wenn alle kondensierenden Einflüsse ausgeschlossen werden; O-Derivate von 1,3-Dicarbonylverbindungen werden nicht oder nur in geringem Grade gebildet.

Besonders deutlich tritt die Analogie bezüglich der Alkaliwirkung zwischen dem Verhalten von Essigsäureanhydrid und Phenylisocyanat den Hydroresorcinen gegenüber in Erscheinung. Bei Anwesenheit von Alkali erfolgt Acetylierung am Kohlenstoff, bei Ausschlufs von alkalisch wirkenden Kondensationsmitteln bildet sich wie mit Phenylisocyanat das O-Derivat, das sich in gleicher Weise wie das O-Carbanilid vermittelst alkalischer Reagentien leicht in das isomere C-Acetylderivat umlagern läfst[4]).

Triacetsäurelacton ist wie die Hydroresorcine eine cyclische 1,3-Dicarbonylverbindung:

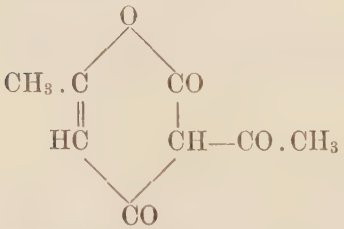


Triacetsäurelacton

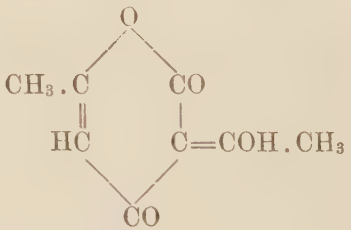


Dihydroresorcin

und als solche schliefst es sich in seinem Verhalten den Hydroresorcinen an, d. h. bei Gegenwart von alkalisch wirkenden Reagentien — zur Anwendung kamen Natriumacetat und Pyridin — führte die Einwirkung von Essigsäureanhydrid zu dem C-Acetylderivat, der Dehydracetsäure:



bzw.



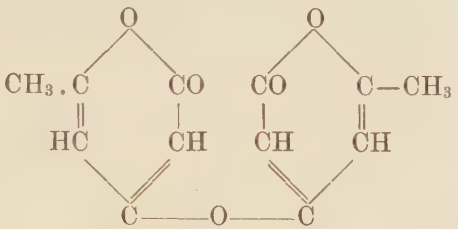
1) A. 278, 223.

2) A. 282, 171.

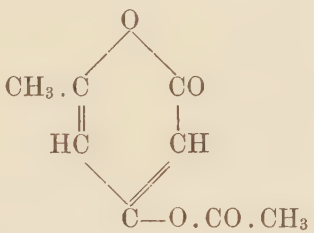
3) Conc. H_2SO_4 bewirkt ebenfalls, wenn auch in weniger glatter Weise als Alkali, C-Acetylierung. Dieckmann und Stein, B. 37, 3375.

4) Dieckmann und Stein, B. 37, 3371.

Bei Ausschluſs von Alkali konnte ein neutraler leicht in Triacetsäurelacton zurückzuverwandelnder Körper erhalten werden, der zunächst[1]) als das Anhydrid des Triacetsäurelactons:

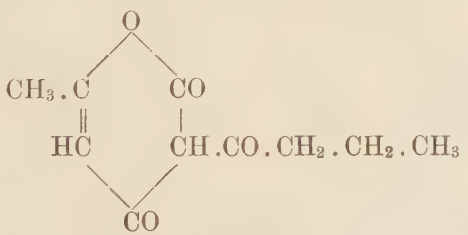


hervorgegangen aus dem Zerfall des primär gebildeten O-Derivates, angesehen wurde, dem aber auf Grund weiterer Untersuchungen die Zusammensetzung des primären O-Acetylderivates:



zuzuschreiben ist[2]).

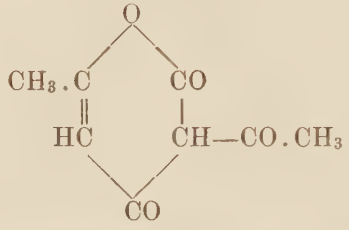
Die am Kohlenstoff acylierende Einwirkung ist nicht auf das Essigsäureanhydrid beschränkt. Auch Buttersäureanhydrid führte bei Anwesenheit von Alkali — als buttersaures Natrium — zu einem Kohlenstoffderivat, dem C-Butyryltriacetsäurelacton, einem Homologen der Dehydracetsäure:



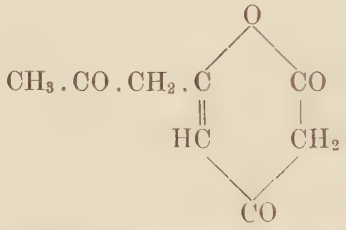
1) B. 37, 3389.

2) Der gleiche Körper, O-Acetyltriacetsäurelacton, bildet sich auch nach der Claisen'schen Methode (B. 33, 1242) bei der Einwirkung von Säurechloriden auf 1,3-Dicarbonylverbindungen in Gegenwart von Pyridin.

Die bei der Kohlenstoffacetylierung der 1,3-Dicarbonylverbindungen gemachten Erfahrungen im Vergleich mit der Acetylierung des Triacetsäurelactons sind geeignet, Licht zu werfen auf die trotz der zahlreichen Untersuchungen noch immer nicht eindeutig beantwortete Frage nach der Konstitution der Dehydracetsäure. Neben der von Feist[1]) aufgestellten Formel:

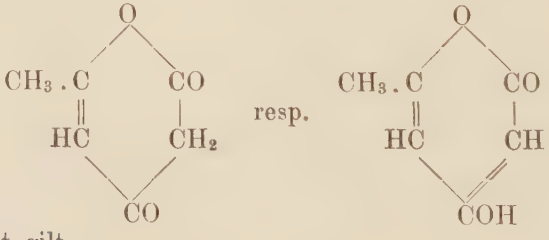


wird auch in neuerer Zeit die von Collie[2]) abgeleitete Formel:



die beide die Umsetzungen der Dehydracetsäure in guter Weise erklären, diskutiert[3]).

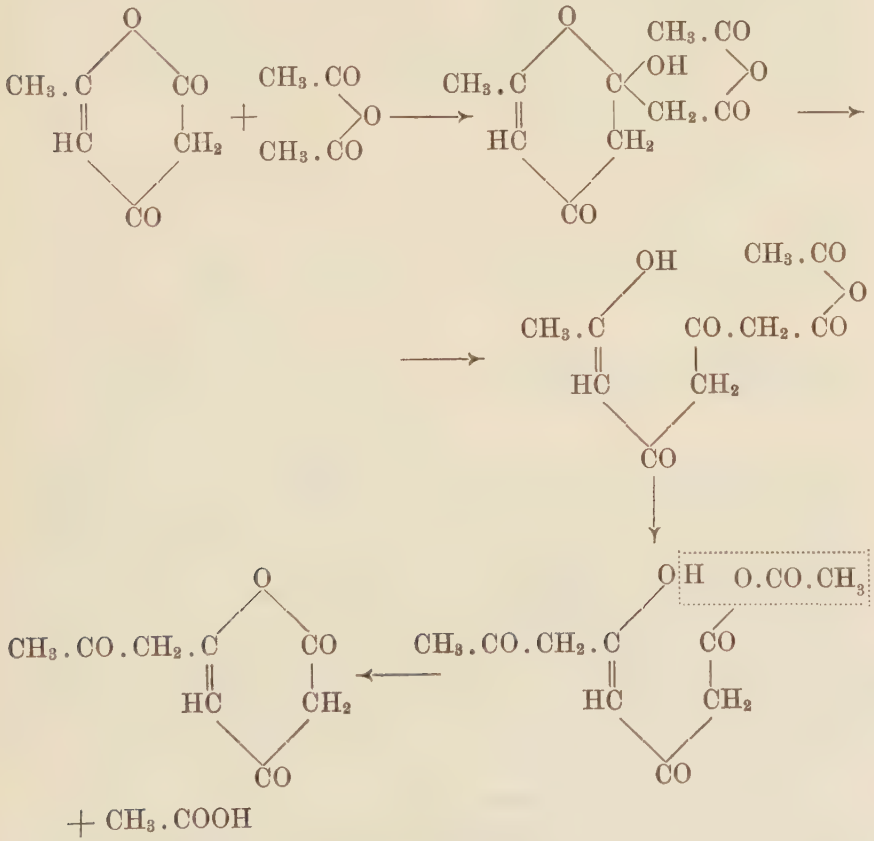
Collie stützt seine Formel unter anderem auf die genetischen Beziehungen der Dehydracetsäure zu dem aus ihr durch Abspaltung einer Acetylgruppe entstehenden Triacetsäurelacton[4]), für das die Struktur:



als festgestellt gilt.

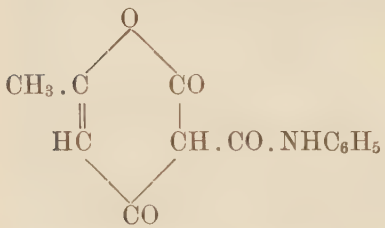
1) A. 257, 261. B. 25, 340.
2) Ch. Soc. 77, 977.
3) Beilstein, II, 1755 und Ergänzungsband. Wedekind, A. 323, 249.
4) Ch. Soc. 59, 609.

Aus der Beobachtung, dafs Triacetsäurelacton durch Kochen mit Acetylchlorid nicht und auch durch andauerndes Kochen mit Essigsäureanhydrid nur spurenweis zu Dehydracetsäure acetylierbar ist, vielmehr erst bei Zusatz von Natriumacetat oder etwas conc. H_2SO_4 von Essigsäureanhydrid in Dehydracetsäure übergeführt wird, folgert Collie, dafs es sich bei dieser Reaktion nicht um eine einfache Einführung der Acetylgruppe in die intracarbonyle CH_2-Gruppe handeln kann, sondern um eine komplizierte Reaktion, die er — nach Analogie mit der Perkin'schen Synthese — in folgender Weise formuliert:

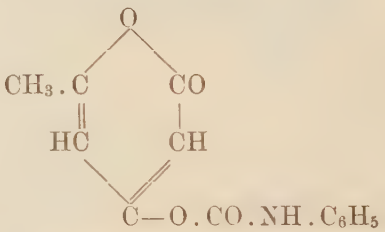


Nachdem sich nun aber gezeigt hat, dafs 1,3-Dicarbonylverbindungen durch Essigsäureanhydrid allgemein erst unter Mitwirkung von Kondensationsmitteln am Kohlenstoff acetyliert werden, kann das Ausbleiben der Dehydracetsäurebildung bei Einwirkung von Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid nicht mehr als Argument gegen die

Feist'sche Formel anerkannt werden. Die Analogie der von Collie beobachteten Dehydracetsäurebildung mit den bei anderen 1,3-Dicarbonylverbindungen beobachteten Acetylierungserscheinungen spricht vielmehr gerade zugunsten der Annahme, dafs es sich dabei um eine einfache C-Acetylierung am intracarbonylen C-Atom des Triacetsäurelactons handelt. Diese Deutung wird weiter gestützt durch das Verhalten von Triacetsäurelacton gegen Phenylisocyanat. Ganz analog den Hydoresorcinen reagiert das Triacetsäurelacton mit Phenylisocyanat bei Gegenwart alkalischer Kondensationsmittel — zur Anwendung kam Natriumacetat und Pyridin — unter Bildung eines in seinem Verhalten (Eisenchloridreaktion, Kupfersalz etc.) der Dehydracetsäure sehr ähnlichen C-Carbanilides, während bei Ausschlufs von Alkali die Reaktion zu einem wenig beständigen C-Carbanilid führt.



Triacetsäurelacton, C-Carbanilid



Triacetsäurelacton, O-Carbanilid.

Für diese Produkte ist eine den Collie'schen Anschauungen über die Dehydracetsäurebildung aus Triacetsäurelacton und Essigsäureanhydrid nachgebildete Auffassung des Reactionsmechanismus ausgeschlossen. Bei der weitgehenden Ähnlichkeit aber, die zwischen Triacetsäurelacton und Hydroresorcinen und anderen 1,3-Dicarbonylverbindungen im Verhalten gegen Essigsäureanhydrid und Phenylisocyanat besteht, wobei die Reaktion stets an der intracarbonylen Methylengruppe eingreift [1]), kann der zur Bildung von Dehydracetsäure führenden Reaktion ein prinzipiell so verschiedener Verlauf — wie Collie ihn annimmt — nicht zukommen.

Wie durch die Bildungsweise wird die Feist'sche Formel auch durch die Eigenschaften der Dehydracetsäure im Vergleich mit denen des Triacetsäurelactons gestützt.

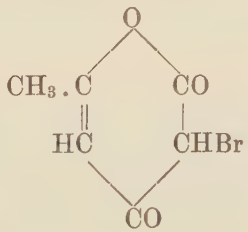
Wie aus der Gegenüberstellung ersichtlich ist, zeigt sich grofse Analogie zwischen den acetylfreien Verbindungen (Triacetsäurelacton

1) Dieckmann und Stein, B. 37, 3376. — Dieckmann, Hoppe und Stein, B. 37, 4631 Anm.

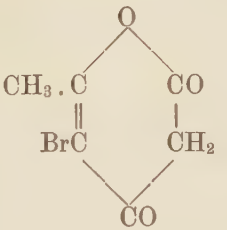
und Hydroresorcine) einerseits, den Acetylverbindungen (Dehydracetsäure und C-Acetylhydroresorcine) andererseits. Der Eintritt der Acetylgruppe hebt speziell alle diejenigen Reaktionen auf, die für die $CO.CH_2.CO$-Gruppe charakteristisch sind, was durch die Collie'sche Formel nicht, sehr wohl aber durch die Feist'sche Formel erklärt wird.

Triacetsäurelacton resp. Hydroresorcine.	Dehydracetsäure resp. C-Acetylhydroresorcine.
1. Durch Kohlensäure nicht gefällt, starke Säuren.	1. Durch Kohlensäure teilweise gefällt, schwächere Säuren.
2. Keine oder schwache Färbung mit Eisenchlorid.	2. Intensiv gelbrote Färbung mit Eisenchlorid.
3. Keine schwer löslichen Kupfersalze.	3. Charakteristische schwer lösliche Kupfersalze.
4. Leicht kondensierbar mit Formaldehyd.	4. Nicht kondensierbar mit Formaldehyd.
5. Mit Diazobenzol kuppelnd.	5. Mit Diazobenzol nicht kuppelnd.
6. Bromierung führt zu beständigen Monobromiden von stark sauren Eigenschaften.	6. Bromierung führt nicht zu beständigen Bromderivaten.
7. Reagieren mit Phenylisocyanat in Gegenwart von Natriumacetat oder dergleichen unter Bildung von C-Derivaten, bei Ausschlufs von Alkali von O-Derivaten.	7. Reagieren nicht mit Phenylisocyanat.
8. Reagieren mit Orthoameisensäureester.	8. Reagieren nicht mit Orthoameisensäureester.

Wie bei der Acetylierung und C-Carbanilidbildung bildet auch bei der Bromierung der intracarbonyle Kohlenstoff des Triacetsäurelactons den Angriffspunkt. Collie hatte für das Bromtriacetsäurelacton [1]) die beiden Formeln:

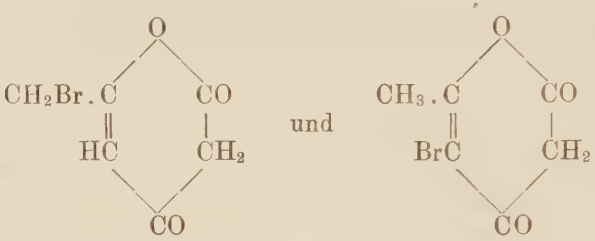


und

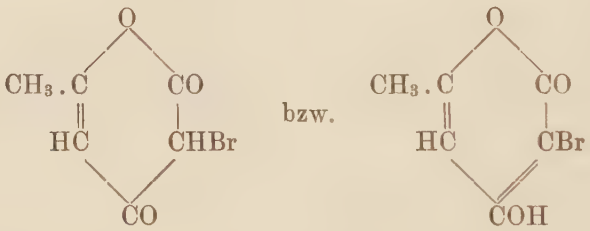


1) Ch. Soc. 59, 613.

aufgestellt, ohne zwischen ihnen eine Entscheidung zu treffen, und Tamburello[1]) läfst die Wahl zwischen



Demgegenüber macht die Analogie des Triacetsäurelactons mit den Hydroresorcinen es von vornherein wahrscheinlich, dafs die Bromierung hier ebenso wie bei den Hydroresorcinen[2]) an der intracarbonylen CH_2-Gruppe eintritt und zu

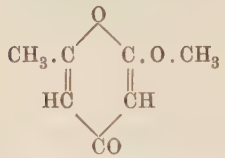


führt.

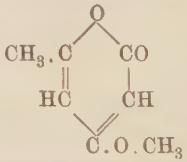
Damit steht in Einklang, dafs das Bromtriacetsäurelacton ebenso wie die Bromhydroresorcine nicht mehr die für die CO . CH_2 . CO-Gruppe charakteristischen Reaktionen — Kondensation mit Aldehyden und Kuppelung mit Diazobenzol — zeigt.[3]) Und auch der Verlauf der

---

1) C. 05 I 348. Tamburello schreibt den Alkylderivaten die Formel



zu, während die Formulierung

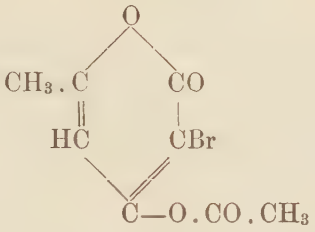


die von dem Verhalten der Verbindung in gleicher Weise Rechenschaft gibt, wohl gröfsere Wahrscheinlichkeit besitzt. Stehen zur Bildung von Enolgruppen Keton- und Carboxylcarbonyl in gleicher Weise zur Verfügung, wird in erster Linie das Ketoncarbonyl dem Übergang in die saure Enolform zugänglich sein.

2) Vorländer und Kohlmann, A. 322, 239.

3) Vergl. auch Bromtetronsäure Wolf, A. 291, 226; A. 315, 146.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Bromtriacetsäurelacton spricht zugunsten dieser Auffassung — bei intakt gebliebener Methylengruppe hätte sich in Analogie mit Triacetsäurelacton ein saures C-Acetylprodukt bilden sollen —, während die Reaktion mit und ohne Zusatz von Natriumacetat zu einem neutralen O-Acetylderivat führte:[1])



Die zwischen Hydroresorcinen und dem Triacetsäurelacton beobachtete Ähnlichkeit veranlafste mich in Anlehnung an Vorländers Arbeiten über die Hydroresorcine[2]) zu einigen analogen Versuchen mit Triacetsäurelacton.

Das Triacetsäurelakton ist durch grofse Kondensationsfähigkeit ausgezeichnet, und es übertrifft hierin den Acetessigsäureester und ähnliche Verbindungen, die sich nur bei Gegenwart von Kondensationsmitteln mit Aldehyden zu vereinigen vermögen. Wie die Tetronsäure[3]) und die Hydroresorcine[4]) reagiert das Triacetsäurelacton leicht ohne Zuhilfenahme eines Kondensationsmittels mit Aldehyden, indem zwei Moleküle Triacetsäurelacton unter Verlust eines Moleküles Wassers mit einem Molekül Aldehyd unter Bildung von Methylen- etc. -bistriacetsäurelactonen zusammentreten.

Zwischen den so ähnlichen Verbindungen Methylenbishydroresorcin, Methylenbistriacetsäurelacton und Methylenbistetronsäure findet aber ein bemerkenswerter Unterschied hinsichtlich der sauren Eigenschaften statt.

Die Hydroresorcine sind einbasische Säuren. Beim Zusammentritt zweier Moleküle vermittelst der Methylengruppe bleiben die sauren Eigenschaften jeden Kernes nicht erhalten, sie werden geschwächt

---

1) Eine strenge Beweiskraft kann dieser letzteren Reaktion allerdings nicht zukommen, denn bei Zusatz der molekularen Menge Natriumacetat trat bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid völlige Zersetzung ein.

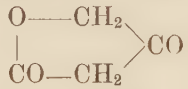
2) Vorländer, A. 309. 318.

3) Wolf, A. 315, 146.

4) Vorländer, A. 309, 348.

und anstatt der zu erwartenden zweibasischen Verbindung zeigt das entstandene Methylenbishydroresorcin bei der Titration nur Einbasizität. [1])

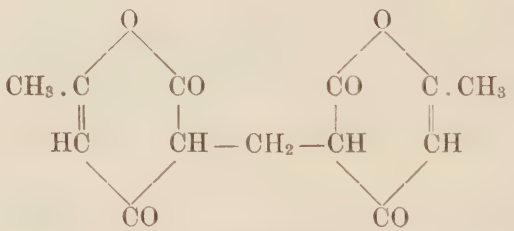
Als fünfgliedrige Verbindung zeigt die Tetronsäure



stark sauren Charakter, der in dem Formaldehydkondensationsprodukt gewahrt bleibt. Die Methylenbistetronsäure erweist sich bei der Titration als zweibasische Säure [2]). Das Triacetsäurelacton steht bezüglich seiner sauren Eigenschaften zwischen der Tetronsäure und dem Hydroresorcin; demgemäfs zeigt auch das Methylenbistriacetsäurelacton stärker sauren Charakter als das Methylenbishydroresorcin, schwächer als Methylenbistetronsäure: Es läfst sich nicht scharf titrieren, der Farbenumschlag tritt ein nach Zusatz von etwa $1^1/_2$ Mol. Alkali.

Wie bei den Hydroresorcinen ist auch bei dem Triacetsäurelacton die Reaktionsfähigkeit Aldehyden gegenüber nicht auf den Formaldehyd beschränkt. In gleicher Weise wurden mit Acetaldehyd und mit Benzaldehyd die entsprechenden Kondensationsprodukte mit Leichtigkeit erhalten, während die Kondensation mit Aceton [3]) schwerer zu bewerkstelligen ist und unter den eingeschlagenen Bedingungen zu keinem glatten Resultate führte.

Im Gegensatz zu dem aus Formaldehyd entstandenen Methylenbistriacetsäurelacton:

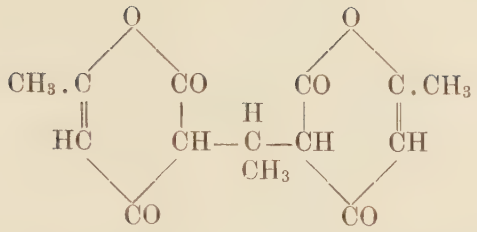


liefsen sich die aus Acetaldehyd und Benzaldehyd gewonnenen Körper, das Äthylidenbistriacetsäurelacton:

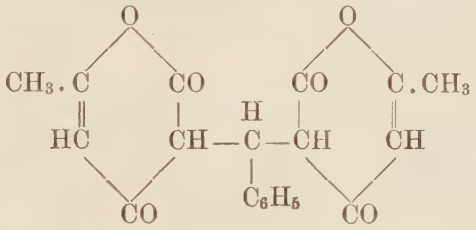
1) Vorländer, A. 309, 357.

2) Wolf, A. 315, 146.

3) Mit Tetronsäurn kondensiert sich Aceton mit Leichtigkeit (Wolf, A. 315, 154). Hydroresorcine sind schwerer mit ihm in Reaktion zu bringen (Vorländer A. 309, 374).



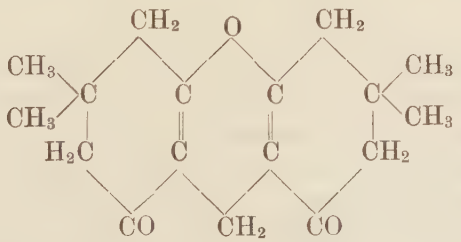
und das Benzylidenbistriacetsäurelacton:



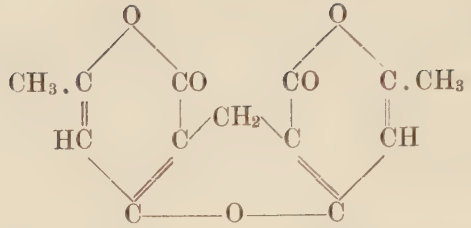
wieder glatt titrieren unter Verbrauch nur eines Mol. Alkali.

Ein Unterschied zwischen dem Methylenbistriacetsäurelacton und seinen Homologen zeigt sich auch im Verhalten gegen Essigsäureanhydrid.

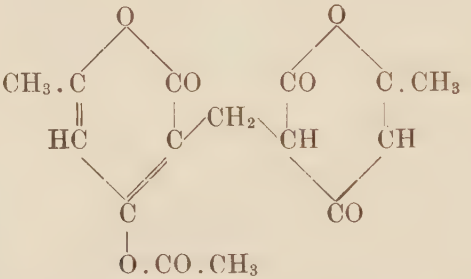
Vorländer erhielt aus den Methylenbishydroresorcinen sowohl wie aus den Benzylidenverbindungen durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und auch schon von Eisessig unter Verlust von Wasser neutrale Körper, die durch ihre Überführung vermittelst Ammoniak in Acridinabkömmlinge als Xanthenderivate charakterisiert waren, z. B.:



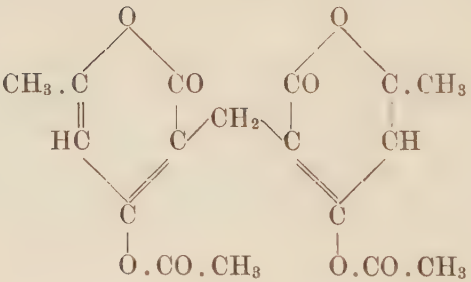
Auf die gleiche Art zu einem analogen Körper aus Methylenbistriacetsäurelacton, also zu:



zu kommen, gelang nicht. Gegen kochenden Eisessig verhält sich das Methylenbistriacetsäurelacton vollkommen indifferent, und Essigsäureanhydrid bewirkt nicht eine Wasserabspaltung, sondern die Bildung eines neutralen O-Acetylderivates:



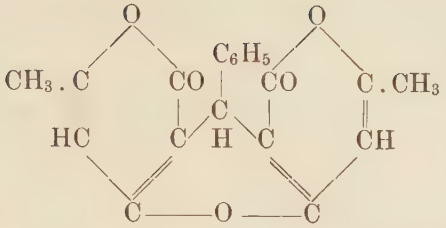
oder



Auf Grund der Analyse oder der Titration zwischen einem Mono- und Diacetylprodukte zu unterscheiden, war nicht möglich.

Ganz anders und in Übereinstimmung mit den Alkylidenbishydroresorcinen verlief die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Benzylidenbistriacetsäurelacton.

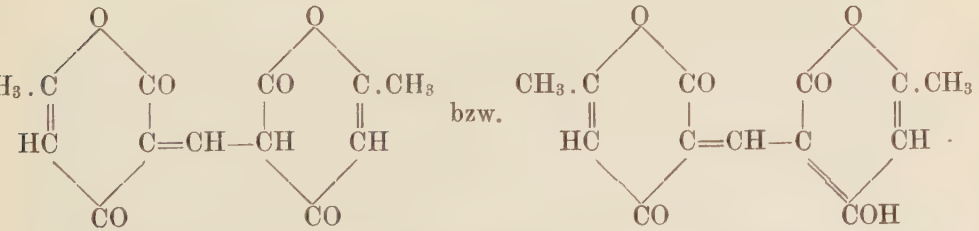
Zwar erfolgt die Abspaltung von Wasser hier noch nicht so leicht, dafs sie sich — wie bei den Hydroresorcinen — schon durch Eisessig bewerkstelligen liefse, doch bildet sich das Anhydrobenzylidenbistriacetsäurelacton:



schon beim Kochen des Benzylidenkörpers mit einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid und ebenso mit Essigsäureanhydrid allein [1]). Ein Acetylprodukt konnte nicht gefunden werden.

Dagegen beobachtete ich eine eigenartige Isomerie, als ich in Anlehnung an Vorländers Verfahren [2]) ohne Isolierung des Benzylidenkörpers den Anhydrokörper direkt aus dem Komponenten, aus Triacetsäurelacton, Benzaldehyd und Eisessigessigsäureanhydrid zu gewinnen suchte. Der so erhaltene Körper zeigte die gleichen Eigenschaften und gab den gleichen Analysenbefund wie der oben erwähnte Anhydrokörper, doch war er in seinem Schmelzpunkt scharf von ihm unterschieden.

Die leichte Kondensationsfähigkeit des Triacetsäurelactons beruht wie bei den Hydroresorcinen auf dem Besitz der zwischen zwei Karbonylgruppen befindlichen Methylengruppe. Dieselben Verhältnisse bewirken, dafs beide Körper auch mit Orthoameisensäureester leicht in Reaktion treten, und zwar führt beim Triacetsäurelacton die Reaktion in Übereinstimmung mit dem von Errera [3]) bei der Einwirkung von Orthoameisensäureester auf Diketohydrinden — Indandion — erhaltenen Resultat zu einem Körper, dem die Konstitution eines Methenylbistriacetsäurelactons zukommt:

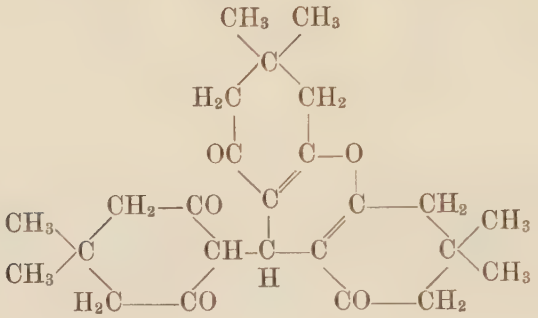


1) Die verschiedene Wirkung des Essigsäureanhydrids auf Methylen- und Benzylidenbistriacetsäurelacton steht wohl mit der vielfach beobachteten Begünstigung von Ringschliefsung durch den Eintritt von Substituenten in Verbindung. Vergl. dazu: Petrenko Krischenka, J. pr. Ch. 60, 144. Über Lactambildung: Baum, B. 19, 500. — Blaise, C. r. 128, 676.

2) A. 309, 381.

3) C. 03. I. 586. II. 950.

während beim Dimethylhydroresorcin ein Derivat des dreifach substituierten Methans:



gebildet wird.

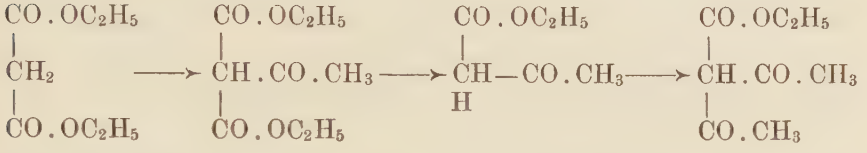
Um zu sehen, wie weit die leichte Reaktionsfähigkeit mit Orthoameisensäureester unter den gleichen Bedingungen geht, wurde noch Resorcin, Dimethylanilin und Acetanilid, Körper, die mehr oder weniger leicht beweglich H-Atome bzw. Methylengruppe besitzen, einer gleichen Behandlung mit Orthoameisensäureester unterworfen.

Acetanilid erwies sich als reaktionsunfähig, Dimethylanilin führte nur in geringem Mafse zu einem Kondensationsprodukt, dem Hexamethyltriamidotriphenylmethan, das nach O. Fischer (B. 17, 98) bei Anwendung von Chlorzink als Kondensationsmittel in fast theoretischer Ausbeute erhalten wird. Mit Resorcin dagegen tritt sehr leicht Kondensation ein unter Bildung von Produkten, deren Konstitution bisher nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte. (Vgl. Experimentellen Teil.)

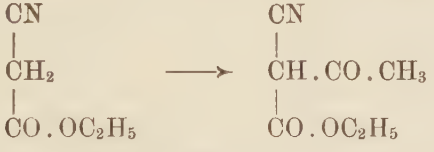
Die bei der C-Acylierung der 1,3-Dicarbonylverbindungen gemachten Erfahrungen[1]) liefsen es interessant erscheinen zu sehen, ob sich an der zwischen Carbonyl- und Cyangruppe befindlichen Methylengruppe die gleiche Alkaliwirkung zeigen würde. Bekanntlich übt ja die Cyangruppe auf die benachbarte Methylengruppe eine ähnlich auflockernde Wirkung aus wie die Carbonylgruppe. Und in der That verlief die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Cyanessigsäureester in analoger Weise wie auf Malonsäureester. Während bei Ausschlufs von Alkali eine Einwirkung nicht stattfindet, tritt bei Gegenwart von Alkali die Acetylgruppe an den Kohlenstoff. Während aber beim

1) Dieckmann und Stein, B. 37, 3370. Vgl. a. S. 9.

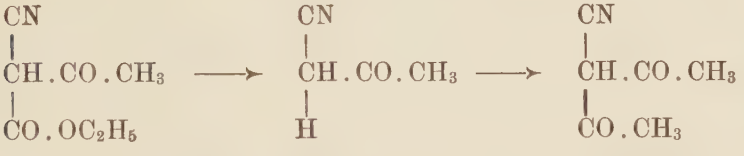
Malonsäureester das primäre Einwirkungsprodukt, der Acetylmalonsäureester, unter den Reaktionsbedingungen nicht beständig ist und unter Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure weiter mit Essigsäureanhydrid reagiert und zum C-Diacetessigester[1]) führt,



läfst sich beim Cyanessigsäureester dank seiner gröfseren Beständigkeit das Produkt der ersten Phase in reichlicher Menge isolieren:



und erst bei längerer Einwirkung von Essigsäureanhydrid resultiert das Analogon des C-Diacetessigesters, das Cyanacetylaceton:



Bei der Acetylierung des Acetessigesters vermittelst Essigsäureanhydrid hatten Dieckmann und Stein[2]) beobachtet, dafs ein Ersatz des Natriumacetats durch Pyridin nicht den gleichen Effekt hervorruft, also keine Acetylierung am Kohlenstoff bewirkt, sondern dafs Pyridin lediglich nur die O-Acetylbildung begünstigt. Auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Hydroresorcine bei gewöhnlicher Temperatur konnte nur eine Beschleunigung der O-Acetylierung festgestellt werden.

Danach konnte man annehmen, dafs die Beobachtungen Claisens[3]), dafs bei der Einwirkung von Säurechloriden auf

---

1) Dieckmann und Stein, B. 37, 3372.
2) B. 37, 3374.
3) Claisen und Haase, B. 33, 1242.

1,3-Dicarbonylverbindungen der Einfluſs des Pyridins ausschlieſslich eine Acetylierung am Sauerstoff herbeiführe, der Verallgemeinerung fähig sei, und Pyridin im Gegensatz zu Alkali auch Essigsäureanhydrid stets nur an den Sauerstoff dirigieren werde [1]).

Um so auffallender war die Beobachtung [2]), daſs in der Wärme den Hydroresorcinen gegenüber Pyridin die Rolle des Alkali einnimmt, und die Reaktion mit Essigsäureanhydrid zur Bildung von C-Derivaten leitet. Dieselbe Wirkung übt es auch dem Triacetsäurelacton gegenüber aus, bei dem unter dem Einfluſs des Pyridins Essigsäureanhydrid in der Wärme C-Derivat bildet [3]). Ganz besonders ausgeprägt zeigt sich dieser der Alkaliwirkung analoge Einfluſs des Pyridins beim Cyanessigsäureester. Die Reaktion nimmt denselben Verlauf wie bei Gegenwart von Natriumacetat, führt also zum Acetylcyanessigsäureester, bezw. bei längerer Einwirkung zum Cyanacetylaceton. Weitere Versuche zeigten, daſs Pyridin schon in der Kälte und selbst beim Verdünnen des Acetylierungsgemisches mit Äther glatte Acetylierung am Kohlenstoff bewirkt, daſs aber dabei im Gegensatz zu der bei höherer Temperatur deutlich hervortretenden Kontaktwirkung nicht mehr als die der angewandten Pyridinmenge äquivalente Menge an Acetylcyanessigsäureester entsteht.

Aber nicht nur mit Essigsäureanhydrid, sondern auch mit Acetylchlorid erfolgt die Acetylierung des Cyanessigsäureesters unter dem Einfluſs des Pyridins am Kohlenstoff [4]), während Malonsäureester unter diesen Umständen nicht oder nur spurenweis C-Acetylierung erfährt [5]).

Die unter der Einwirkung von Pyridin erfolgende glatte C-Acetylierung des Cyanessigsäureesters durch Acetylchlorid steht im auffallenden Gegensatz zu der von Claisen und Haase [6]) festgestellten Thatsache, daſs 1,3-Dicarbonylverbindungen (β-Ketoncarbonsäureester und 1,3-Diketone) unter gleichen Bedingungen ausschlieſslich O-Ace-

1) Vergl. Auwers, B. 37, 3899. Acylierung von hydroxylhaltigen Verbindungen, die zugleich ein basisches Radikal enthalten, erfolgt im allgemeinen am Hydroxyl.

2) Dieckmann und Stein, B. 37, 3374.

3) Vergl. Seite 10.

4) Bei der von Burns (J. pr. Ch. 47, 112) beobachteten Acylierung des Diacetonitrils durch Benzoylchlorid übernimmt anscheinend das Diacetonitril selbst die Rolle des Pyridins.

5) Vergl. dazu Bildung von Benzoylmalonsäureester bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf Malonsäure bei Gegenwart von Pyridin. Freundler, Bl. (3) 31, 616.

6) Claisen und Haase, B. 33, 1242.

tylierung erfahren. Dieser Gegensatz im Verhalten von Verbindungen der Gruppierung $CO.CH_2.CN$ und $CO.CH_2.CO$ tritt noch deutlicher hervor im Vergleich von Cyanacetophenon und Benzoylessigsäureester.

Während Benzoylessigsäureester durch Einwirkung von Acetylchlorid und Pyridin nach Claisen, A. 297, 2, Anm., glatt in O-Acetylderivat übergeht

$$C_6H_5.CO.CH_2.COOR \longrightarrow C_6H_5.C\begin{matrix}:CH.COOR\\ OCO.CH_3\end{matrix}$$

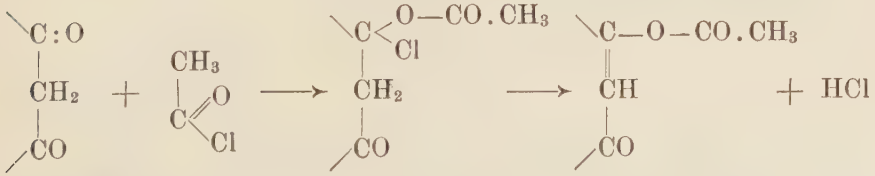
entsteht aus Cyanacetophenon nicht das nach Analogie zu erwartende O-Acetylderivat, sondern ebenso wie beim Cyanessigsäureester das C-Acetylderivat:

$$C_6H_5.CO.CH_2.CN \longrightarrow C_6H_5.CO.CH\begin{matrix}CN\\ CO.CH_3\end{matrix}$$

Und ebenso führt Ersatz des Acetylchlorids durch Essigsäureanhydrid zur Bildung des C-Derivates, des Cyanbenzoylacetons.

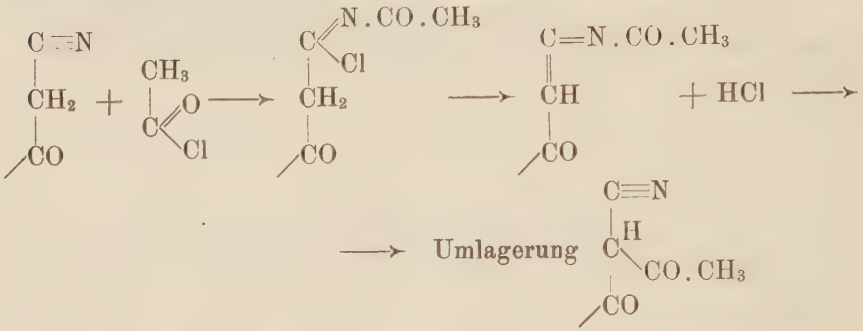
Eine Deutung für die Verschiedenheit im Verhalten der Verbindungen von Typus $CO.CH_2.CN$ von den 1,3-Dicarbonylverbindungen $CO.CH_2.CO$ läfst sich vielleicht in der Annahme geben, dafs die Acetylierung unter der Einwirkung des Pyridins zunächst am Stickstoff erfolgt und dafs das primär entstehende N-Acetylderivat sich unter Wanderung der Acetylgruppe an den Kohlenstoff in das C-Acetylderivat umlagert, während die aus 1,3-Dicarbonylverbindungen resultierenden O-Acetylderivate unter den gleichen Bedingungen keine Veränderung erfahren.

In Anlehnung an die von Claisen und Haase[1]) gegebenen Deutung für die Bildung der O-Acetylderivate der 1,3-Dicarbonylverbindungen — primär Addition des Acetylchlorids an die CO-Gruppe und Abspaltung von HCl unter der Einwirkung von Pyridin:

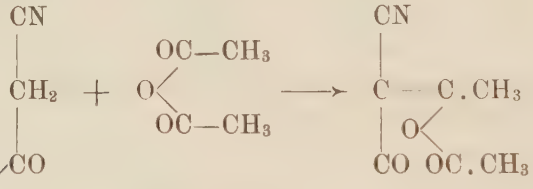


1) Claisen und Haase, B. 33, 1242.

wäre darnach der Reaktionsmechanismus bei der Acetylierung der Verbindungen vom Typus $CO.CH_2.CN$ durch folgende Formulierung wiederzugeben:



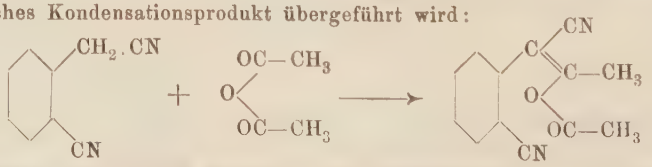
Auch die Bildung von C-Acetylcyanessigsäureester bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Pyridin in der Kälte ist der gleichen Interpretation zugänglich. Für die durch Spuren von Alkali oder Pyridin bewirkte Acetylierung beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erscheint dagegen die Auffassung als Kondensationsvorgang — analog den beim Phtalsäureanhydrid wiederholt beobachteten Kondensationen — im Sinne der Formel



wahrscheinlicher.[1])

Versuche, diese Deutung durch Übertragung der Reaktion auf Bernsteinsäureanhydrid und Phtalsäureanhydrid zu stützen, hatten

1) Vergl. Dieckmann und Stein, B. 37, 3374. Zugunsten dieser Auffassung spricht vor allem die Beobachtung von Gabriel und Posner (B. 27, 827), dafs o-Cyanbenzylcyanid durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in ein solches Kondensationsprodukt übergeführt wird:



Die Erwartung, die analoge Reaktion beim Benzylcyanid wieder zu finden, fand keine Bestätigung, vielmehr erwies sich das Benzylcyanid der Acetylierung durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unzugänglich, ebenso wie weiterhin Phenylessigsäureester und Homophtalsäureester.

nicht den gewünschten Erfolg und führten zu keinen einheitlichen Produkten. Dagegen gelang es leicht, durch Einwirkung von Homologen des Acetylchlorids — wie Isobutyryl- und Isovalerylchlorid — auf Cyanessigsäureester in Gegenwart von Pyridin die homologen C-Acylessigsäureester darzustellen, während die gleiche Methode beim Benzoylchlorid und Succinylchlorid infolge von Nebenreaktionen (Farbstoffbildung) versagt.[1])

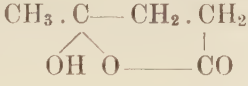
Den gleichen Effekt wie Pyridin — Acetylierung am Kohlenstoff — haben aliphatische tertiäre Amine, wie Triäthylamin und Tripropylamin, während aromatische Amine, Anilin, Dimethylanilin und z. T. auch Chinolin[1]) unter den gleichen Bedingungen keine Acetylierung vermitteln.[2])

In Verfolg der weitgehenden Analogie in den Reaktionen des Phenylisocyanats und Essigsäureanhydrids, die sowohl im Verhalten gegen Hydroxyl- und NH_2-haltige Verbindungen wie auch gegen 1,3-Dicarbonylverbindungen hervortritt, schien es von Interesse zu untersuchen, ob sich der gleiche Parallelismus auch im Verhalten dieser Agentien gegen Laevulinsäure wiederfinden würde.

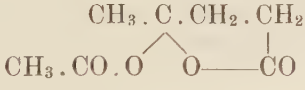
Laevulinsäure wird bekanntlich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid in die Acetyllaevulinsäure übergeführt, die auf Grund anderer Bildungsweisen und im Hinblick auf ihre grofse Beständigkeit gegen heifsen Alkohol nicht als gemischtes Säureanhydrid

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.O.CO.CH_3$$

sondern als Acetylderivat des Oxylactons



von der Struktur



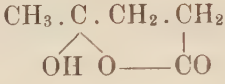
aufgefafst wird.

---

1) Vergl. A. Michael, B. 38, 50. Nach Michael bewirkt ein Ersatz des Pyridins durch Chinolin die Bildung von Benzoylcyanessigsäureester.

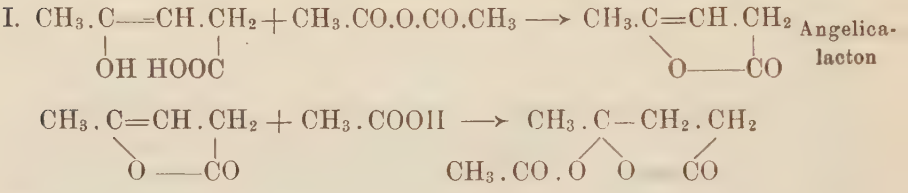
2) Über analoge Beobachtungen beim Acetessigsäureester und bei den Hydroresorcinen vergleiche Dieckmann und Stein, B. 37, 3374.

Für den Bildungsmechanismus der Acetyllaevulinsäure bleiben — wenn man von der wohl unhaltbaren Annahme absieht, dafs der Laevulinsäure die Formel

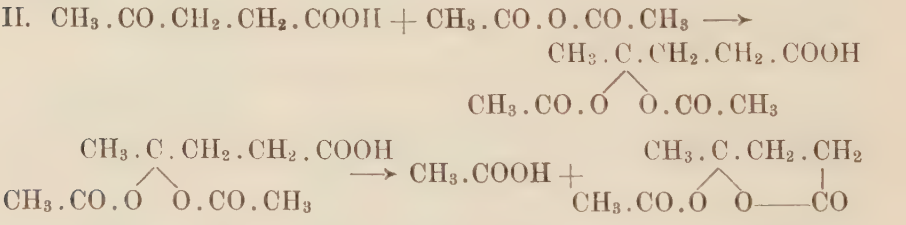


zukommt — zwei Deutungen.

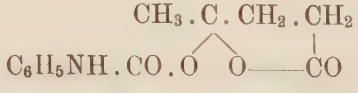
Man hat einerseits angenommen, dafs die Laevulinsäure (in ihrer tautomeren Enolform reagierend) unter dem Einflufs des Essigsäureanhydrids unter Wasserabspaltung in Angelicalacton übergeführt wird, das weiter Essigsäure addiert:

I. 

Andererseits, dafs das Essigsäureanhydrid sich primär an das Ketoncarbonyl addiert und dafs das entstehende Additionsprodukt dann unter Abspaltung von Essigsäure in die Acetyllaevulinsäure übergeht im Sinne der Formel:

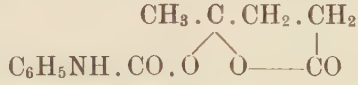
II. 

Das Verhalten der Laevulinsäure gegen Phenylisocyanat schien geeignet zwischen den Deutungen zu entscheiden, da die Bildung eines der Acetyllaevulinsäure analogen Produktes der Formel:



nach der ersten Deutung wohl, nicht aber nach der Additionshypothese II erklärt werden könnte.

Die in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben, dafs Laevulinsäure mit Phenylisocyanat schon in der Kälte leicht und glatt unter Bildung eines Additionsproduktes reagiert. Das resultierende Produkt wird aber im Gegensatz zur Acetyllaevulinsäure durch Wasser und durch Alkohol so leicht unter Abspaltung des Phenylisocyanatrestes gespalten, dafs bisher nicht entschieden werden konnte, ob in ihm ein direktes Analogon der Acetyllaevulinsäure, also ein Carbanilid der Struktur:

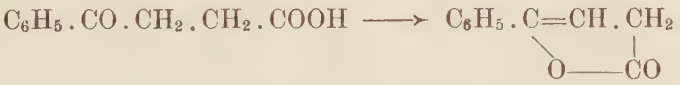


oder ein gemischtes Säureanhydrid der Formel:

$$CH_3 . CO . CH_2 . CH_2 . CO . O . CO . NHC_6H_5$$ [1])

vorliegt. Auch das Verhalten des Additionsproduktes beim Erhitzen, wobei neben Angelicalacton, Kohlensäure und Diphenylharnstoff Laevulinsäure und kompliziertere Produkte (vielleicht Laevulinsäureanilid) entstehen, läfst keine Entscheidung zwischen beiden Formeln zu.[2])

β-Benzoylpropionsäure, die Essigsäureanhydrid gegenüber nicht das gleiche Verhalten wie ihr niederes Homologe, die Laevulinsäure, zeigt — in der Kälte bleibt sie unangegriffen, in der Wärme geht sie unter Wasserabspaltung in das dem Angelicalacton entsprechende Phenylcrotonlacton über:



reagiert mit Phenylisocyanat in der gleichen Weise wie Laevulinsäure unter Bildung eines leicht in die Komponenten zerfallenden Additionsproduktes.[3])

1) Körper analoger Zusammensetzung sind vielleicht als Zwischenprodukte bei der von Haller (C. r. 121, 189; C. 95, II, 442) erhaltenen Bildung von Säureaniliden aus Säure und Phenylisocyanat anzunehmen.

2) Im Gegensatz zu Laevulinsäure tritt Laevulinsäureester mit Phenylisocyanat nicht in Reaktion.

3) Über Phenylisocyanat und β-Benzoylpropionsäure bei erhöhter Temperatur vergleiche Klobb, Bl. 1898 I, 389 (C. 98, I, 1234).

Experimenteller Teil.

A. Formylphenylessigsäureester und Phenylisocyanat.

$CHOH:C(C_6H_5)CO_2C_2H_5$ bzw. $CHO.CH(C_6H_5).CO_2C_2H_5$.

Die Versuche mit Phenylisocyanat wurden in diesen wie in weiteren Fällen in der Weise vorbereitet, dafs in ein gut getrocknetes Präparatenglas die abgewogene Menge des Untersuchungskörpers, eventuell gemischt mit Natriumacetat, gegeben wurde. Dann wurde das Glas unter Vorlegung eines Chlorcalciumrohres ausgezogen, die gewünschte Menge Phenylisocyanat vermittelst eines Capillartrichters hinzugefügt und das so beschickte Präparatenglas wieder unter Vorlegung eines Chlorcalciumrohres zugeschmolzen. Bei Arbeiten unter Alkaliausschlufs müssen sämtliche Gefäfse vorher gut mit konzentrierter Salzsäure gereinigt sein; statt der gewöhnlichen Präparatengläser kamen Röhrchen aus sogenanntem alkalifreiem Jenenser Glas in Anwendung.

Formylphenylessigsäureester wurde in der von W. Wislicenus[1]) angegebenen Weise aus Phenylessigsäureester und Ameisensäureester mit Natrium dargestellt. Man erhält so zunächst eine gelbe ziemlich klare ätherische Lösung, der die Natriumverbindung des Formylphenylessigsäureesters durch Ausschütteln mit kaltem Wasser entzogen wird. Als die wässerige Lösung nun ohne besondere Vorsichtsmafsregeln mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde, schieden sich reichliche Mengen schwach gelb gefärbter Brocken ab, die abfiltriert und zur Entfernung von noch anhaftendem flüssigen α-Ester bis zum Verschwinden der Eisenchloridreaktion mit Chloroform, der eine Spur trockener gasförmiger Salzsäure enthielt, ausgewaschen wurden. Das

1) A. 291, 164.

rein weifse Pulver schmolz scharf bei 95° — bei 65° schmolz es spurenweise an —, es war also fast reiner sogenannter γ-Ester,[1]) der keine Eisenchloridreaktion zeigt.

Beim Erwärmen auf dem Wasserbade unter Alkaliausschlufs schmilzt er und bleibt auch nach dem Erkalten flüssig; nunmehr gibt er mit Eisenchlorid lebhafte Farbenreaktion und liefert mit Kupferacetat das Kupfersalz des α-Formylphenylessigsäureesters. Der γ-Ester hat sich also auch bei Ausschlufs von Alkali durch Erwärmen in die α-Form umgelagert.

γ-Formylphenylessigester wurde unter Alkaliausschlufs mit der äquimolekularen Menge Phenylisocyanat 15 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dreitägigem ferneren Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war der Rohrinhalt noch flüssig geblieben. Das Rohr liefs sich ohne Druck öffnen, der Geruch nach Phenylisocyanat war stark vorhanden. Ein Teil des Rohrinhaltes wurde in Alkohol gelöst, doch wurde das Carbanilid vom Schmelzpunkt 116°, das Einwirkungsprodukt von Phenylisocyanat auf Formylphenylessigsäureester bei Gegenwart von Alkali nicht erhalten. Der andere Teil des Rohrinhaltes wurde mit etwas Natriumacetat versetzt, worauf er in kurzer Zeit zum Carbanilid vom Schmelzpunkt 116° erstarrte.

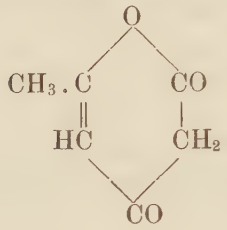
Um ein etwaiges Zufallsresultat auszuschliefsen, wurde der Versuch wiederholt; er ergab das gleiche Resultat: Keine Einwirkung bei Auschlufs von Alkali, Eintritt der Reaktion unter Bildung des bei 116° schmelzenden Carbanilids bei Zusatz von Natriumacetat.

Bei einem anderen Versuch wurde nur so lange im Wasserbade erwärmt, bis alles gerade geschmolzen war; dann wurde drei Monate bei kühler Temperatur stehen gelassen. Der sehr starke Geruch nach Phenylisocyanat war noch unverändert vorhanden. Das Reaktionsgemisch wurde in Äther aufgenommen und mit wässeriger Kupferacetatlösung geschüttelt. Augenblicklich färbte sich der Äther intensiv dunkelolivgrün und liefs das Kupfersalz des Formylphenylessigsäureesters ausfallen. Das Carbanilid des Formylphenylessigsäureesters gibt bei Behandlung mit Kupferacetat weder in ätherischer noch in ätherisch-alkoholischer Lösung ein Kupfersalz.

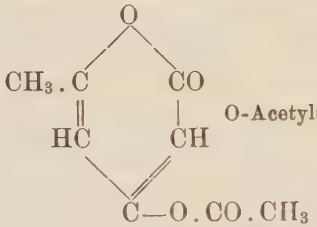
In ganz der gleichen Weise erlitt der flüssige α-Ester mit Phenylisocyanat bei sorgfältigem Ausschlufs von Alkali keine Veränderung. Reaktion trat erst ein bei Zusatz von Natriumacetat unter Bildung des Carbanilids.

1) W. Wislicenus, A. 312, 37. Über die Darstellung des γ-Esters vergleiche die inzwischen erschienene Notiz von Michael, B. 39, 203.

B. Versuche mit Triacetsäurelacton.



Essigsäureanhydrid und Triacetsäurelacton.



O-Acetyltriacetsäurelacton

3 g Triacetsäurelacton wurden unter sorgfältigem Ausschlufs von Alkali mit 10 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz einer Spur von Acetylchlorid einige Stunden am Rückflufskühler gekocht oder im eingeschmolzenen Rohre auf 130° erhitzt und das Reaktionsprodukt direkt im Vakuum fraktioniert. Nach dem Abdestillieren des Essigsäureanhydrids ging bei 172—174° unter 16 mm Druck oder bei 162—164° bei 11 mm ein dickflüssiges Öl über, das bei einigen Versuchen flüssig blieb, bei anderen schnell zu einem rein weifsen kristallinischen Körper erstarrte.

Der Schmelzpunkt liegt bei 38,5—41,5°. Beim Umkristallisieren aus absolutem Alkohol resultieren infolge teilweiser Zersetzung des Körpers unscharf schmelzende Produkte. In Aceton ist er leicht löslich.

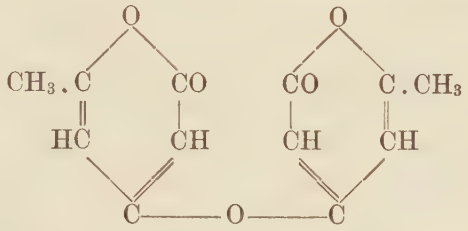
Das Öl und der feste Körper zeigen das gleiche Verhalten, gaben bei der Titration gleiche Zahlen und sind als miteinander identisch anzusehen.

Beide zeigen keine sauren Eigenschaften. Die alkoholische Lösung bleibt auf Zusatz von Eisenchlorid farblos. Von Soda wird der erhaltene Körper im ungelösten Zustande nur langsam angegriffen, etwas schneller in ätherischer Lösung, ebenso von Alkalilauge unter Rückbildung von Triacetsäurelacton.

Bei der Titration verbrauchten bis zur Rötung von Phenolphtalein
0,3432 g Substanz 29,45 ccm $^1/_{10}$ n KOH und
0,2110 g „ 18,1 ccm $^1/_{10}$ n KOH,

während sich für das Anhydrid des Triacetsäurelactons $C_{12}H_{10}O_5$ 29,32 bzw. 18,03 ccm $^1/_{10}$ KOH — 2 Mol. Alkali — berechnen. Ein O-Acetylprodukt des Triacetsäurelactons $C_8H_8O_4$ hätte 40,84 bzw. 25,10 ccm $^1/_{10}$ n KOH verbrauchen müssen.

Auf Grund dieser Titrationen wurde der entstandene Körper zunächst als Anhydrid des Triacetsäurelactons formuliert:



Spätere Titrationen ergaben andere Resultate:

Angew. Substanz:	0,2653	0,3358	0,3468 g
Verbraucht ccm $^1/_{10}$ KOH:	25,41	33,93	34,15 ccm
Berechnet für: Anhydrid	22,67	28,69	29,63
O-Acetylderivat	31,57	39,96	41,27

Die Resultate lagen hier fast alle gleichmäfsig in der Mitte zwischen den für das Anhydrid und für ein O-Acetylderivat berechneten Werte. Auf die Beobachtung hin, dafs diese so titrierten Proben nach einigem Stehen weitere Mengen Alkali verbrauchten, dafs die Verseifung also noch nicht beendet war, wurde mit einem Überschufs von Alkali versetzt, über Nacht stehen gelassen und dann zurücktitriert, — nachdem in einem Versuch festgestellt war, dafs Triacetsäurelacton bei dieser Behandlungsweise nicht aufgespalten wird. Es wurden nun folgende Resultate erhalten:

Angew. Substanz:	0,4200 g
Versetzt mit	10,6 ccm n CH_3OK
Zur Rücktitration verbraucht	5,69 ccm n HCl
An Alkali sind verbraucht worden	4,91 ccm
Berechnet für: Anhydrid	3,58 ccm und
für O-Acetylderivat	4,99 ccm.

Diese Zahlen sprechen zugunsten eines O-Acetyltriacetsäurelactons und das Ergebnis der Elementaranalyse entscheidet in gleicher Weise für das Acetylderivat:

Angew. Substanz verschiedener Darstellung		0,1841 g	0,3043 g
Gefunden:	CO_2	0,3887 g	0,6371 g
	H_2O	0,0761 g	0,1314 g
entsprechend	C	57,58 %	57,10 %
	H	4,59 %	4,79 %
Berechnet für: O-Acetyliderivat	C	57,12 %	
	H	4,78 %	
für Anhydrid	C	61,52 %	
	H	4,30 %	

Dieses O-Acetylprodukt nach der Claisen'schen Methode[1]) durch Erwärmen mit festem Kaliumcarbonat in absolut ätherischer Lösung in das C-Derivat, in Dehydracetsäure, umzulagern gelang nicht.

Wurde Triacetsäurelacton unter Zusatz von Natriumacetat oder von Pyridin mit Essigsäureanhydrid gekocht, resultierte ein unter 15 mm Druck bei 148° übergehender, schon im Kühler erstarrender Körper. Eisenchloridreaktion, Kupfersalz und Schmelzpunkt (108—109°) erwiesen ihn als Dehydracetsäure.

Pyridin in der Kälte bewirkt keine Acetylierung.

Acetylchlorid und Triacetsäurelacton.

O-Acetyltriacetsäurelacton.

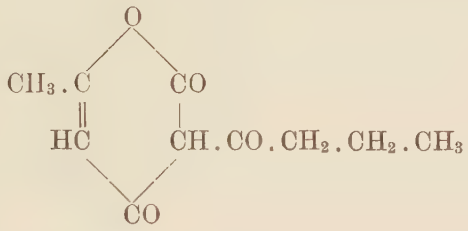
4,5 g Triacetsäurelacton wurden in etwa 20 g Pyridin gelöst. Zu der durch Eis gut gekühlten Lösung wurde tropfenweis die einem Molekül entsprechende Menge Acetylchlorid (2,8 g) hinzugefügt. Aus der gelb gefärbten Lösung schied sich salzsaures Pyridin ab. Nach 24stündigem Stehen in der Kälte ward mit Äther versetzt und unter starker Kühlung zur Entfernung des Pyridins mit eiskalter verdünnter Schwefelsäure, dann mit eiskalter verdünnter Sodalösung ausgeschüttelt. Das nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers zurückbleibende gelbbraun gefärbte Öl (0,9 g) wurde im Vakuum destilliert und ergab 0,3 g eines schnell erstarrenden weifsen neutralen Körpers, der sich durch Schmelzpunkt, durch das Ausbleiben der Eisenchloridreaktion und durch Nichtbildung eines Kupfersalzes als identisch mit dem oben beschriebenen O-Acetyltriacetsäurelacton erwies.

Die schlechte Ausbeute findet in der so leichten Verseifbarkeit des Esters ihre Erklärung, die trotz möglichst schnellen Arbeitens unter starker Kühlung bei Aufarbeitung des Reaktionsgemisches nicht zu vermeiden war.

1) Claisen und Haase, B. 33, 3778.

Buttersäureanhydrid und Triacetsäurelacton.

Triacetsäurelacton wurde mit etwa der dreifachen Menge Buttersäureanhydrid unter Zusatz von etwa $^1/_5$ Mol. buttersaurem Natrium vier bis fünf Stunden unter Rückfluſs auf 170—180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde direkt im Vakuum destilliert. Nachdem unter einem Druck von 18 mm der aus Buttersäure und Buttersäureanhydrid bestehende Vorlauf zwischen 70 und 90° übergegangen war, destillierte bei 158—159° eine klare Flüssigkeit über, die schnell zu einem rein weiſsen kristallinischen Körper erstarrte, einem Homologen der Dehydracetsäure, dem C-Butyryltriacetsäurelacton:



Es ist leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, nicht löslich in Wasser, durch das es aus der alkoholischen Lösung wieder ausgefällt wird.

Es hat saure Eigenschaften, löst sich in Soda, und ist durch Säuren wieder ausfällbar; seine alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid eine gelbrote Farbenreaktion. In ätherischer Lösung mit wäſsriger Kupferacetatlösung geschüttelt, fällt es als hellblaues Kupfersalz aus.

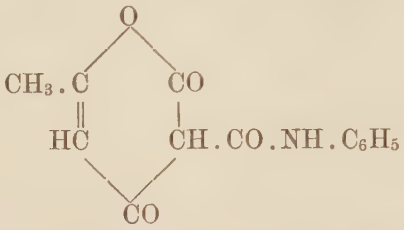
Durch Zersetzen des Kupfersalzes in ätherischer Suspension vermittelst Schwefelsäure regeneriert, zeigt es nach dem Umkristallisieren aus 50 % Alkohol den Schmelzpunkt 60° und gibt bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0,2230 g Substanz: 0,5013 g 0,1263 g H_2O.

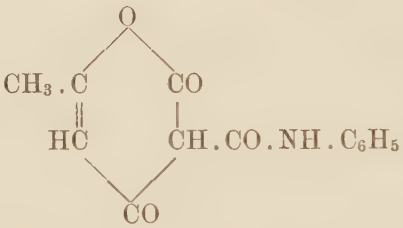
$C_{10}H_{12}O_4$	Berechnet: C 61,20 %	H 6,16 %
	Gefunden: C 61,31 %	H 6,29 %

Phenylisocyanat und Triacetsäurelacton.

C-Carbanilidotriacetsäurelacton.



Molekulare Mengen von Triacetsäurelacton und Phenylisocyanat wurden unter Zusatz von etwas Natriumacetat einige Stunden im Wasserbade erwärmt, wobei das anfangs breiige Gemisch zu einer festen, fast farblosen Kristallmasse erstarrte:



C-Carbanilidotriacetsäurelacton.

Löslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, aus dem es in Form farbloser, derber Prismen kristallisiert.

In Wasser wenig löslich, kaum in Aceton, Ligroin, Essigester, Benzol, Chloroform.

Siedepunkt: 16 mm 240° ohne Zersetzung, Schmelzpunkt: 156°.

Stickstoffbestimmung:

0,2268 g Substanz ergaben 12,8 ccm N.

(T = 20,5°, B = 722 mm) = 6,11 % N

Berechnet für: $C_{13}H_{11}O_4N$ = 5,73 % N.

Titration: 0,1717 g Substanz brauchten zur Neutralisation, Phenolphtalein als Indikator, 7,0 ccm $^1/_{10}$ n KOH, während sich für $C_{13}H_{11}O_4N$ berechnen 7,06 ccm.

Die ätherische Lösung des Carbanilids liefert beim Schütteln mit wäfsriger Kupferacetatlösung ein schwerlösliches, fast weifses Kupfersalz, mit Sodalösung scheidet sie das Natriumsalz als schwerlöslichen farblosen Niederschlag ab. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv gelbrot gefärbt.

Beim Eindampfen der mit Kalilauge neutralisierten Lösung hinterbleibt das Kaliumsalz als farblose, in Wasser mäfsig lösliche Kristallmasse, die beim Ansäuern das unveränderte Carbanilid zurückliefert.

Auch ein halbstündiges Kochen mit konzentrierter Salzsäure blieb ohne Einwirkung auf das Carbanilid.

Im Vakuum geht das Carbanilid unzersetzt über bei 16 mm bei 240°; bei gewöhnlichem Druck destilliert, fällt es der Spaltung anheim. Ein Phenylmethylpyridonon — analog der Bildung von Phenylmethylacetylpyridonon bei der Destillation von Dehydracetcarbonsäureanilid[1]) — wurde nicht aufgefunden.

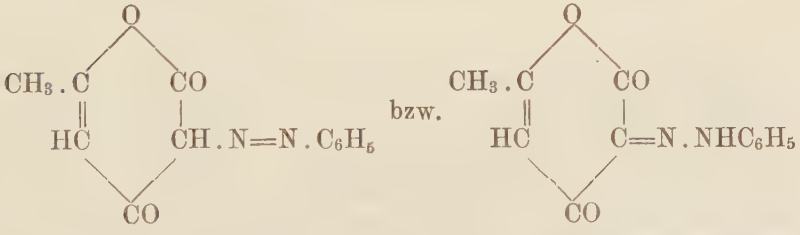
Ersatz des Natriumacetates durch Tripropylamin bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf Triacetsäurelacton führt zu dem gleichen Carbanilid vom Schmelzpunkt 156°.

Bei Ausschlufs von Alkali führt die Einwirkung zu einem nicht näher untersuchten, wenig beständigen O-Carbanilid.

Dehydracetsäure

wurde bei analoger Behandlung mit Phenylisocyanat unter Zusatz von Natriumacetat nicht verändert.

Diazobenzolchlorid und Triacetsäurelacton.



Triacetsäurelacton wurde unter Zusatz von Natriumacetat in der berechneten Menge Natronlauge gelöst und kalt mit der berechneten Menge Diazobenzolchlorid versetzt. Der sogleich ausfallende Niederschlag wurde nach mehrstündigem Stehen bei Eiskälte abfiltriert und gewaschen. Die Mutterlauge zeigte auf Zusatz von sodaalkalischer R-salzlösung keine Farbstoffbildung. Es war somit alles Diazobenzol in Reaktion getreten. Auf dem Filter blieb ein rotes, in Äther schwerlösliches Pulver, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 186° zeigte. Ein Teil schied sich aus der heifsen

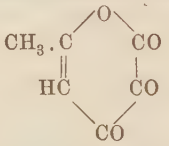
1) v. Pechmann, A. 273, 205.

alkoholischen Lösung als gelbe Flocken ab, die später in ein mehr gelbes Kristallpulver übergingen, das den gleichen Schmelzpunkt 186° zeigt wie das rote, und auch im unveränderten Schmelzpunkt der Mischprobe als mit ihm übereinstimmend sich erwies. In Soda ist der Körper löslich, durch Säuren wird er unverändert wieder abgeschieden.

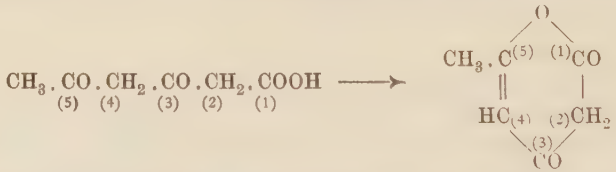
Eine Untersuchung des Reaktionsproduktes konnte unterbleiben, da gleichzeitig im Zentralblatt ein Referat über analoge Versuche Tamburellos[1]) erschien, in der das Einwirkungsprodukt von Diazobenzol auf Triacetsäurelacton als Phenylhydrazon des Triacetsäurelactons[2]) beschrieben ist.

1) C. 05, I, 348.

2) Diese Bezeichnung ist nicht richtig. Die Stammsubstanz des Hydrazons ist:



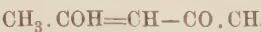
Beilstein (I, 692 und Erg.-Band.) bezeichnet das Triacetsäurelacton als 3,5-Hexandionsäureanhydrid bzw. Hexandion(3,5)säure(1)anhydrid.



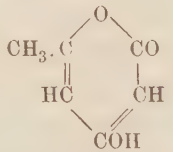
Darnach wäre die Muttersubstanz des Hydrazons zu bezeichnen als Hexantrion-(2.3 5)säure(1)anhydrid und das Hydrazon selbst als Phenylhydrazon(2)hexantrion-(2.3.5)säure(1)anhydrid.

Allein in diesen Benennungen kommt die Doppelbindung Δ4 nicht zum Ausdruck, und Triacetsäurelacton ist ein Lacton, kein Anhydrid.

Es scheint mir besser und richtiger, die Benennung von der Enolform ausgehen zu lassen



und demnach das Triacetsäurelacton als 4Hexenol(5)on(3)säure(1)lacton zu bezeichnen bzw. die tautomere Form



als 2,4Hexandiendiol(3,5)säure(1)lacton. Das besprochene Hydrazon leitete sich dann ab von Hexen(4)ol(5)dion(2,3)säure(1)lacton und erhielte den Namen Phenylhydrazon(2)hexen(4)ol(5)dion(2,3)säure(1)lacton.

hingegen, unter genau den gleichen Bedingungen mit Diazobenzolchlorid behandelt, lieferte kein Kuppelungsprodukt, und die Lösung gab nach gleichlangem Stehen in der Kälte mit R-salz noch die intensivste Farbenreaktion als Zeichen noch unverbrauchten Diazobenzols.

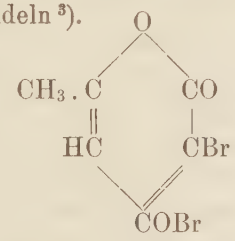
Triacetsäurelacton und Brom.

Triacetsäurelacton in Eisessiglösung mit der berechneten Menge — zwei Atome — Brom versetzt, wird in das zuerst von Collie[1]) erhaltene Bromtriacetsäurelacton verwandelt. Die Bromierung des Triacetsäurelactons wurde in der von Brühl beim Oxymethylenkampfer[2]) angewandten Weise wiederholt.

1 Mol. Triacetsäurelacton wurde in 1 Mol. 8 % Natronlauge unter Zugabe von etwas verdünntem Alkohol gelöst. Als ein Tropfen Phenolphthalein die Flüssigkeit rot färbte, ward noch so viel Triacetsäurelacton, in Alkohol gelöst, hinzugefügt, dafs die Farbe eben verschwand, die Flüssigkeit also durch einen geringen Überschufs an Triacetsäurelacton gerade schwach sauer reagierte. Zu der Lösung wurde unter Kühlung Brom in 50 % Alkohol hinzugegeben, und zwar etwas mehr als die berechnete Menge, da ein Teil des Alkohols zu Aldehyd oxydiert wurde. Es fällt ein weifser Körper aus, der nach dem Umkristallisieren aus Eisessig oder verdünntem Alkohol bei 210° schmilzt und sich als identisch mit dem in Eisessiglösung erhaltenen Bromtriacetsäurelacton erweist.

Bromtriacetsäurelacton ist in Soda löslich und wird von Säuren wieder unverändert ausgefällt.

Wird Bromtriacetsäurelacton in alkoholischer Lösung weiter mit Brom behandelt, so fällt ein weifses Pulver aus, das sich in Soda erst beim Erwärmen unter Zersetzung löst, und das aus neutraler Jodkaliumlösung Jod frei macht. Beim Aufbewahren zersetzt es sich. Es dürfte sich wohl um einen unterbromigsauren Ester des Bromtriacetsäurelactons handeln[3]).

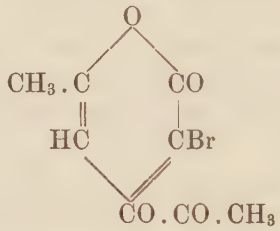


1) Ch. Soc. 59, 613.
2) B. 37, 2175.
3) Zum Vergleich Vorländer, A. 322, 243.

Bei der Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Bromtriacetsäurelacton tritt nicht wie beim Triacetsäurelacton glatte Kuppelung ein. Ebensowenig kondensiert sich das Bromtriacetsäurelacton in alkoholischer Lösung mit Formaldehyd. (Vergl. theoretischer Teil Seite 16.)

Bromtriacetsäurelacton und Essigsäureanhydrid.

Bromtriacetsäurelacton ohne oder mit Zusatz geringer Mengen Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid einige Stunden unter Rückfluſs gekocht, erleidet Veränderung. Nach dem Abdunsten des Essigsäureanhydrids im Vakuum unter Zusatz von Alkohol bleibt eine weiſse Kristallmasse zurück, die nach dem Umkristallisieren aus 50 % Essigsäure oder besser noch aus Ligroin bei 98 % schmilzt und keine sauren Eigenschaften mehr zeigt. Es hat sich das Sauerstoffacetylprodukt des Bromtriacetsäurelactons gebildet:



Die Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0,1524 g Substanz: 0,2168 g CO_2, 0,0432 g H_2O.

Für $C_8H_7O_4Br$ berechnet:	C 38,86 %	H 2,85 %
gefunden:	C 38,80 %	H 3,15 %

O-Acetylbromtriacetsäurelacton ist löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Benzol, Essigsäureester, Äther, umzukristallisieren aus 50 % Essigsäure oder Ligroin. Mit Eisenchlorid giebt die alkoholische Lösung keine Farbenreaktion. In der Kälte wird der Körper von Soda nicht angegriffen, erst beim Erwärmen wird er gelöst; Säuren fällen dann Bromtriacetsäurelacton. Der ätherischen Lösung wird er durch Soda nicht entzogen.

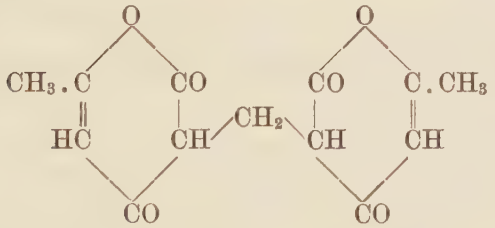
Bromtriacetsäurelacton und Essigsäureanhydrid unter Zusatz der molekularen Menge Natriumacetat gekocht, erleidet Zersetzung. Die Mischung färbt sich sogleich beim Erwärmen dunkel, und nach dem Verdunsten des Essigsäureanhydrids bleiben nur zähflüssige Produkte zurück, die sich einer leichten Reinigung nicht zugänglich erwiesen.

Dehydracetsäure und Brom.

Löst man Dehydracetsäure in 8 % Natronlauge und macht durch Dehydracetsäurezusatz die Flüssigkeit gerade schwach sauer, wie bei der Brühl'schen Bromierungsweise beim Triacetsäurelacton beschrieben wurde, so fällt auf Zusatz von Brom die Dehydracetsäure zum gröfsten Teil wieder unverändert aus.

Dehydracetsäure in 2 Mol. Natronlauge gelöst und mit 2 Mol. Brom versetzt, fällt zum Teil unverändert wieder aus, zum Teil erleidet sie weitgehende Zersetzung. In der von der Dehydracetsäure abfiltrierten Flüssigkeit schied sich ein gelber öliger Körper aus, der mit Alkohol und Äther überspült, teilweise zu Nadeln erstarrte. Beim Versuch, sie auf Ton zu isolieren, zerflossen sie augenblicklich. Lackmus wurde von ihnen gerötet, aus Jodkaliumlösung wurde Jod frei gemacht, und mit Natronlauge übergossen, färbten sie sich braun unter Verbreitung eines intensiven Geruches nach Bromoform.

Triacetsäurelacton und Formaldehyd.



Methylenbistriacetsäurelacton.

Wird das Triacetsäurelacton in wäfsriger oder alkoholischer Lösung mit Formaldehyd versetzt, so beginnt nach einiger Zeit die Abscheidung von feinen farblosen Kristallnadeln, die nach ein bis zwei Stunden beendet ist. Die in nahezu theoretischer Ausbeute direkt rein erhaltene Verbindung schmilzt nach dem Umkristallisieren aus sehr viel Alkohol oder Essigsäureester bei 250° unter Zersetzung und Gasentwicklung. Die Verbrennung lieferte folgende Resultate:

0,1814 g Substanz: 0,3960 g CO_2, 0,0777 g H_2O.

Für $C_{13}H_{12}O_6$ berechnet:	C	59,07 %	H	4,58 %
gefunden:	C	59,53 %	H	4,79 %

Bei der Titration — mit Phenolphtalein als Indikator — ist der Farbenumschlag sehr unscharf, er tritt noch nicht ein bei Zusatz von 1 Mol. Gewicht Alkali, sondern erst nach Zusatz von etwa $1^1/_2$ Mol. Gewicht.

0,1690 g Substanz verbrauchten 9,1 ccm $^1/_{10}$ n KOH.
Berechnet für $C_{13}H_{12}O_6$ — 1 Mol. Alkali — 6,39 ccm.
0,1750 g Substanz 5 Stunden erwärmt mit 29,7 ccm $^1/_{10}$ n CH_3OK.
Zur Rücktitration verbraucht 17,3 ccm $^1/_{10}$ n HCl.
An Alkali sind verbraucht 12,4 ccm $^1/_{10}$ n CH_3OK.
Für $C_{13}H_{12}O_6$ berechnet 1 Mol. Alkali 6,62 ccm $^1/_{10}$ n CH_3OK.
„ „ „ 2 „ „ 13,24 ccm $^1/_{10}$ n CH_3OK.

Leicht löslich ist der Körper in Chloroform, löslich in Eisessig, Xylol, Benzol, etwas in Aceton, kaum in Ligroin. Umkristallisieren aus Alkohol oder Essigsäureester.

In der alkoholischen Lösung bewirkt Eisenchlorid eine braunrote Färbung. In Soda und in Alkalien ist er löslich, mit Säuren wieder ausfällbar. Auch in Ammoniak löst er sich.

Seine Lösung in konzentriertem wäfsrigen Ammoniak läfst in der Kälte langsam, schnell beim Erwärmeu auf 100° im Einschmelzrohr, einen weifsen stickstoffhaltigen Körper ausfallen, der in den gewöhnlichen Lösungsmitteln kaum löslich ist, keinen basischen Charakter zeigt und von Alkalilauge anscheinend unter Zersetzung aufgenommen wird. Bei 300° ist er noch nicht geschmolzen.

Voraussichtlich ist unter Eintritt von Stickstoff Ringschlufs erfolgt, ähnlich wie bei den Methylenbishydroresorcinen Vorländers.[1])

Kurzes Aufkochen von Triacetsäurelacton mit Eisessig und Formaldehyd liefert Methylenbistriacetsäurelacton, das bei längerem Kochen mit Eisessig nicht verändert wird, im Gegensatz zu den Methylenbishydroresorcinen Vorländers, die schon unter diesen Bedingungen unter Wasseraustritt Ringschlufs erleiden.[2])

Essigsäureanhydrid und Methylenbistriacetsäurelacton.

Methylenbistriacetsäurelacton wird heifs in Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung 2 Stunden unter Rückflufs zum gelinden Sieden erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich weifse, verfilzte Nadeln ab, die schon rein auch nach dem Umkristallisieren aus ziemlich viel Alkohol den Schmelzpunkt 197—198° zeigen.

Der Körper hat die sauren Eigenschaften eingebüfst; von kalten Alkalien und von kalter Soda wird er nicht mehr gelöst, erst beim Kochen geht er in Lösung und Säuren fällen nun wieder den

1) Vorländer, A. 309, 361.
2) Vorländer, A. 309, 350.

— sauren — Methylenkörper. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

Die Verbrennung gab folgende Resultate, nachdem die Substanz ohne Gewichtsverlust bei 120° getrocknet war.

Angewandte Substanz: 0,1629 g und 0,1697 g

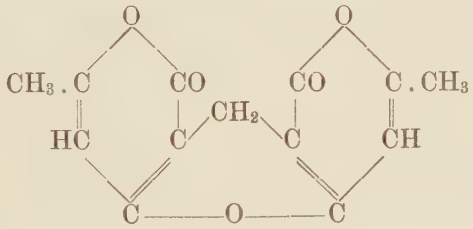
Gefunden: CO_2 0,3497 g und 0,3665 g

H_2O 0,0718 g und 0,0723 g

In Prozenten gefunden: C 58,55 % und 58,90 %

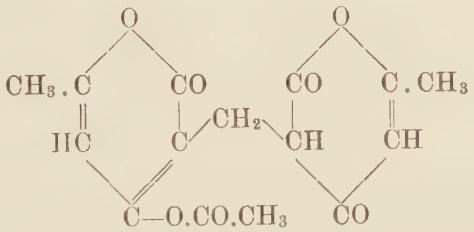
H 4,89 % und 4,73 %

Für den zu erwartenden Anhydrokörper



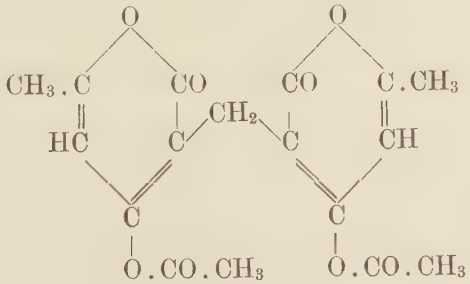
berechnet sich: C 63,39 % H 4,09 %

Für Monoacetylmethylenbistriacetsäurelacton:



$C_{15}H_{14}O_7$ berechnet sich: C 58,80 % H 4,60 %

und für Diacetylmethylenbistriacetsäurelacton:



$C_{17}H_{16}O_8$ C 58,60 % H 4,63 %

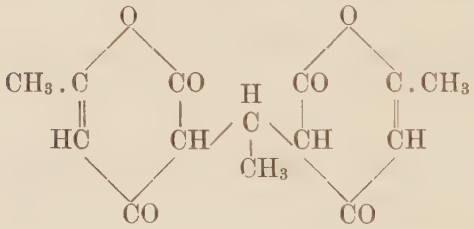
Die Titration zwingt zu keiner scharfen Wahl zwischen Mono- und Diacetylprodukt, denn das bei der Spaltung mit Alkali erhaltene Methylenbistriacetsäurelacton läfst sich ebenso wie mit Alkalilauge so auch mit methylalkoholischem Kali nur unscharf mit gröfserem Verbrauch als 1 Mol. Alkali titrieren.

Das Acetylprodukt ist löslich in heifsem Alkohol und Methylalkohol, ebenso in Wasser, löslich in Äther, Ligroin, Benzol, Xylol, leichter in Essigsäureester, Aceton und Chloroform.

Es ist gegen Kochen mit Wasser beständig; aus der in der Siedehitze gesättigten Lösung scheidet es sich beim Erkalten unverändert wieder ab. Auch bei einstündigem Erhitzen mit Wasser auf 140° im Einschlufsrohr wird es nur zu einem sehr geringen Teil unter Bildung sodalöslicher und mit Eisenchlorid reagierender Produkte zersetzt.

Acetaldehyd und Triacetsäurelacton.

Äthylidenbistriacetsäurelacton.



Wird Triacetsäurelacton in wäfsrig alkoholischer Lösung mit Acetaldehyd versetzt, so scheidet sich nach längerem Stehen in wasserklaren Kristallnadeln das Äthylidenbistriacetsäurelacton ab.

Aus Alkohol umkristallisiert, schmilzt es bei 137°; seine alkoholische Lösung wird von Eisenchlorid dunkelrotbraun gefärbt.

Verbrennung:

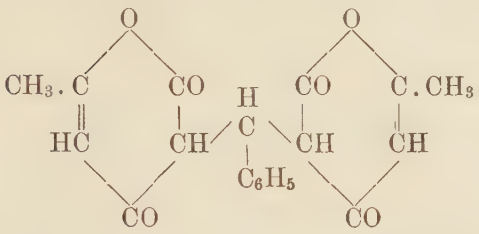
Substanz: 0,1785 g, 0,3984 g CO_2, 0,0846 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{14}O_6$: C 60,41 % H 5,07 %
Gefunden: C 60,87 % H 5,26 %

Titration: 0,1747 g Substanz verbrauchten — Phenolphtalein als Indikator — 6,25 ccm $^1/_{10}$ n KOH.

Berechnet für: $C_{14}H_{14}O_6$ (1 Mol.) 6,28 ccm. Der Farbenumschlag ist scharf.

Benzaldehyd und Triacetsäurelacton.



Benzylidenbistriacetsäurelacton.

Die Lösung von Triacetsäurelacton in Alkohol wird mit der einem halben Mol.-Gewicht entsprechenden Menge Benzaldehyd versetzt. Nach längerem Stehen haben sich aus der gelblich gefärbten Flüssigkeit feste, weifse Kristallkrusten abgeschieden, die vor und nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 209° zeigen. Erhalten aus 2 g Triacetsäurelacton 1,6 g Benzylidenbistriacetsäurelacton.

Verbrennung:

Angew. Substanz: 0,2231 g, 0,5453 g CO_2, 0,0975 g H_2O.

Für $C_{19}H_{14}O_6$ berechnet:	C	67,04 %	H	4,74 %
gefunden:	C	66,66 %	H	4,85 %

Titration: 0,2024 g Substanz verbrauchten — Phenolphtalein als Indikator — 6,2 ccm $^1/_{10}$ n KOH.

Berechnet für $C_{19}H_{14}O_6$: 5,95 ccm. Farbenumschlag scharf.

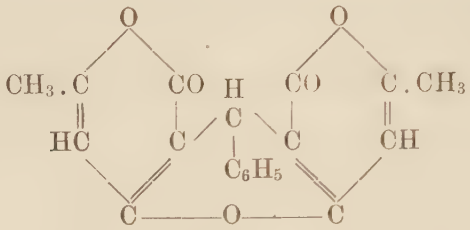
Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, löslich in Äther, Aceton, Essigsäureester, Benzol, Xylol, kaum löslich in Ligroin.

Die alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid dunkelrot. Leicht löslich in Alkali und Ammoniak, schwerer in Soda.

Schneller gelangt man zum Benzylidenbistriacetsäurelacton durch Erwärmen von Triacetsäurelacton in Eisessiglösung mit Benzaldehyd im Wasserbade.

3 g Triacetsäurelacton werden in 8 ccm Eisessig warm gelöst, und nach Zusatz von 1,3 g Benzaldehyd — entsprechend $^1/_2$ Mol. auf 1 Mol. Triacetsäurelacton — auf dem Wasserbad erwärmt. Nach $1^1/_2$ Stunden haben sich reichliche Mengen eines weifsen Kristallpulvers abgeschieden, die sich beim Abkühlen noch etwas vermehren. Erhalten 2,8 g Benzylidenbistriacetsäurelacton.

Essigsäureanhydrid und Benzylidenbistriacetsäurelacton.



Anhydrobenzylidenbistriacetsäurelacton.

Benzylidenbistriacetsäurelacton wird heifs in Essigsäureanhydrid gelöst, und die Lösung etwa zwei Stunden im Sieden erhalten. Beim Erkalten scheidet sich ein weifses Pulver ab, das nach dem Umkristallisieren aus sehr viel Alkohol bei 286° schmilzt, in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion mehr giebt und in Alkalien und Ammoniak unlöslich ist. Es hat sich ein Anhydrid des Benzylidenbistriacetsäurelactons gebildet.

Die Elementaranalyse hatte folgendes Ergebnis:

Angew. Substanz: 0,1924 g, 0,4967 g CO_2, 0,0790 g H_2O.

Für $C_{19}H_{14}O_5$ berechnet:	C	70,80 %	H	4,38 %
gefunden:	C	70,41 %	H	4,56 %

Ein Monoacetylbistriacetsäurelacton $C_{21}H_{18}O_7$ würde verlangen:

	C	65,94 %	H	4,38 %,
ein Diacetylderivat $C_{23}H_{20}O_8$	C	65,07 %	H	4,85 %.

Das Anhydrobenzylidenbistriacetsäurelacton ist leicht löslich in Chloroform, etwas löslich in Essigsäureester und Benzol, Aceton und Xylol, kaum in Ligroin. Umzukristallisieren aus Alkohol; gegen kochendes Wasser ist es beständig.

Derselbe Anhydrokörper bildet sich, wenn man in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid den Benzylidenkörper kocht; Eisessig allein bleibt ohne Einwirkung.

Als Triacetsäurelacton mit einem Gemisch gleicher Teile Essigsäureanhydrid und Eisessig und der einem halben Mol. entsprechenden Menge — bezogen auf Triacetsäurelacton — Benzaldehyd einige Stunden im Wasserbade erhitzt wurden, schieden sich aus der rot gefärbten Flüssigkeit beim Erkalten allmählich durchsichtige rhombische Täfelchen, späterhin weifse Krusten ab, die in ihren Eigenschaften — Unlöslichkeit in Alkalien und Ammoniak, Ausbleiben einer Färbung

mit Eisenchlorid — dem vorbeschriebenen Anhydrokörper vom Schmelzpunkt 286° gleichen, aber auch nach wiederholtem Umkristallisieren aus viel Alkohol den unverändert bleibenden Schmelzpunkt 240° zeigten.

Der neue Körper besitzt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse, leicht löslich in Chloroform, etwas löslich in Essigsäureester, Aceton, Benzol, Xylol, kaum in Ligroin. Die Analyse ergab folgende auf das Anhydroprodukt stimmende Werte:

0,1364 g Substanz: 0,8177 g CO_2, 0,1269 g H_2O.

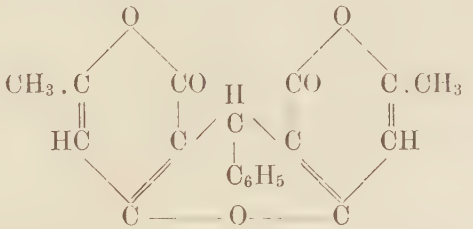
Berechnet für $C_{19}H_{14}O_5$: C 70,80 % H 4,38 %

gefunden: C 70,48 % H 4,45 %

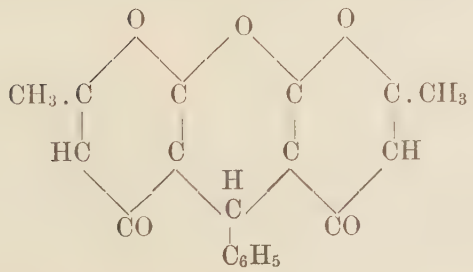
Aus der essigsauren Mutterlauge können durch Zusatz von Soda weitere Mengen des bei 240° schmelzenden Anhydroproduktes gewonnen werden, die von gleichzeitig ausfallenden rötlichen Verunreinigungen durch Waschen mit etwas Alkohol leicht gereinigt werden können.

Der Gedanke, der neutrale Körper vom Schmelzpunkt 240° könnte der Einwirkung von Eisessig oder Essigsäureanhydrid auf zunächst gebildete Dehydracetsäure seine Entstehung verdanken, erwies sich als unbegründet, denn beim Erwärmen von Lösungen von Dehydracetsäure in Eisessig und in Eisessigessigsäureanhydrid mit Benzaldehyd auf dem Wasserbade bildete sich nichts des erwarteten neutralen Körpers, und Dehydracetsäure wurde unverändert wiedergewonnen.

Will man keine Stereoisomerie zwischen den beiden Anhydrokörpern annehmen, so liefse sich noch an eine Isomerie der Art:



und



denken, bei der das eine Mal das der Ketongruppe, das andere Mal das der Carboxylgruppe angehörende Carbonyl in der Enolform reagierte und unter Wasserabspaltung den Anhydrokörper bildete. Auch eine Kombination beider Fälle wäre natürlich konstruierbar.

Aceton und Triacetsäurelacton.

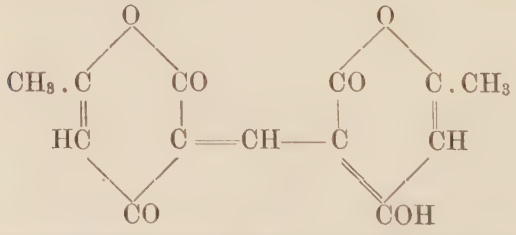
Triacetsäurelacton wurde mit einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid und Aceton zwei Tage im Einschlufsrohr auf 100° erwärmt. Beim Abdunsten im Vakuum hinterblieben zähflüssige Produkte, aus denen durch Übergiefsen mit Alkohol und Waschen mit Äther nur Spuren eines neutralen, in Alkalien und Ammoniak nicht löslichen, mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion gebenden Körpers isoliert werden konnte. Die bei der Tetronsäure aufserordentlich leicht und glatt, schon bei den Hydroresorcinen weniger gut erfolgende Kondensation mit Aceton tritt demnach beim Triacetsäurelacton nur sehr unvollständig ein.

Orthoameisensäureester und Triacetsäurelacton.

Kocht man die Lösung von $2^1/_2$ g Triacetsäurelacton in 20 g Eisessig mit 3 g Orthoameisensäureester 1—2 Stunden unter Rückflufs, so scheidet sich aus der dunkelgefärbten Flüssigkeit beim Erkalten 1,8 g eines roten Pulvers ab, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol oder Toluol bei 180° unter Zersetzung schmilzt. Der gleiche Körper bildet sich auch langsam beim Stehen des Gemisches bei gewöhnlicher Temperatur, doch ist seine Farbe in diesem Falle leuchtend grüngelb. Die Verbrennung gab folgende auf das Methenylbistriacetsäurelacton stimmende Werte:

0,1956 g Substanz: 0,4275 g CO_2, 0,0708 g H_2O.

Gefunden:	C	59,61 %,	H	4,02 %
Berechnet für $C_{13}H_{10}O_6$:	C	59,52 %,	H	3,84 %



Das Methenylbistriacetsäurelacton ist wenig löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Wasser; umzukristallisieren am besten aus Benzol und Toluol.

Seine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelrote Farbenreaktion. Er zeigt saure Eigenschaften, ist in Soda mit gelbroter Farbe löslich, durch Säuren unverändert wieder auszufällen; beim Erwärmen geht die gelbrote Färbung der Sodalösung in ein reines Gelb über. Auch von Ammoniak wird er gelöst.

Orthoameisensäureester und Dehydracetsäure.

Dehydratsäure in gleicher Weise in Eisessiglösung mit Orthoameisensäureester gekocht, blieb unverändert; die leichte Kondensationsfähigkeit des Triacetsäurelactons mit Orthoameisensäureester findet sich also bei der Dehydracetsäure nicht wieder.

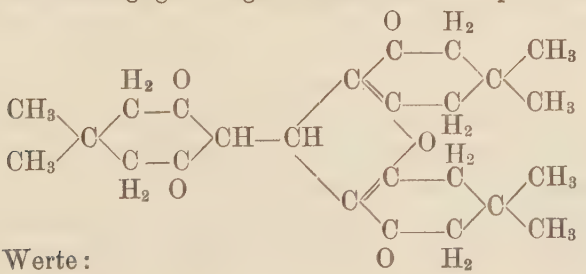
Orthoameisensäureester und Dimethylhydroresorcin.

1 g Dimethylhydroresorcin wurden in 4 g warmem Eisessig gelöst, beim Erkalten trübte sich die Flüssigkeit durch wieder ausgeschiedenes Dimethylhydroresorcin, ward aber auf Zusatz von 1 g Orthoameisensäureester wieder klar. Nach dem Stehen über Nacht wurde mit Wasser ein gelbliches Öl ausgefällt, das in kurzer Zeit zu einem festen Körper erstarrte. Den gleichen Körper erhält man beim Kochen von Dimethylhydroresorcin mit Eisessig und Orthoameisensäureester und Ausfällen mit Wasser — die wäfsrige Lösung zeigte gelb- und rosarote Fluoreszenz — sowie auch beim Ersatz des Eisessigs durch Essigsäureanhydrid in der Kälte sowohl wie in der Wärme.

Der Körper ist wenig löslich in Wasser und in Äther, umzukristallisieren aus Alkohol oder Xylol. Schmelzpunkt 222°.

Die alkoholische Lösung zeigt nur schwache Eisenchloridreaktion. Von Soda wird er nur langsam gelöst, mit Säuren wieder ausfällbar. Beim Erhitzen wird die gelbe Lösung farblos; auch beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur verliert sie an Farbe. Wäfsriges Ammoniak löst gleichfalls langsam. Beim Kochen fällt ein vom Ausgangsmaterial verschiedenes nicht näher untersuchtes Produkt.

Die Verbrennung gab folgende auf einen Körper dieser Struktur



stimmende Werte:

Substanz: 0,1374 g 0,3637 g CO_2, 0,0970 g H_2O.
„ 0,1922 g 0,5088 g CO_2, 0,1317 g H_2O.

Für $C_{25}H_{32}O_5$	berechnet:	C	72,78 %	H	7,82 %
	gefunden:	C	72,19 %	H	7,84 %
			72,20 %		7,61 %
Für Methenylbisdimethylhydroresorcin					
$C_{17}H_{22}O_4$	berechnet:	C	70,31 %	H	7,64 %
Für Anhydromethenylbisdimethylhydroresorcin					
$C_{17}H_{20}O_3$	berechnet:	C	74,96 %	H	7,40 %

Titration: 0,1467 g Substanz verbrauchten zur Rötung von Phenolphtalein 3,5—3,6 ccm $^1/_{10}$ n KOH, für $C_{25}H_{32}O_5$ berechnet 3,59 ccm.

Beim Eindampfen der alkalischen Lösung und Zersetzung des Kaliumsalzes durch verdünnte Schwefelsäure wird der Körper unverändert wiedergewonnen.

Aus dem leuchtend blaugefärbten Gemisch von

Orthoameisensäureester und Dimethylanilin,

das mit Eisessig teils bei gewöhnlicher Temperatur gestanden, teils auf dem Wasserbade oder zum Sieden erhitzt war, konnten nur geringe Mengen von Hexamethyltriamidotriphenylmethan isoliert werden.

In analoger Weise mit

Acetanilid und Orthoameisensäureester

angestellte Versuche liefsen stets beim Versetzen mit Wasser das Acetanilid unverändert zurückgewinnen.

Hingegen führten Versuche mit

Resorcin und Orthoameisensäureester

zu zwei von einander gut unterschiedenen Körpern, deren Untersuchung nicht weiter verfolgt wurde:

Löslicher Resorcinkörper.

Versetzt man die Lösung von Resorcin in Eisessig mit wechselnden Mengen Orthoameisensäureester — die Ausbeute war am besten, wenn auf 1 Mol. Resorcin $^1/_2$ Mol. Ester in Anwendung kommt —, so beginnt die Flüssigkeit sogleich sich zu färben, und nach 3—4stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur ist die rote Lösung angefüllt von einem feinen Pulver, das nach dem Absaugen und Auswaschen mit Eisessig rosa gefärbt auf dem Filter zurückbleibt. Beim Aufbewahren vertieft sich die Farbe allmählich und wird dunkler, besonders an den mit der Luft in Berührung kommenden Stellen.

In Alkohol und in Wasser ist der Körper spielend löslich, in den übrigen Lösungsmitteln löst er sich nicht. Sein Schmelzpunkt ist bei 295° noch nicht erreicht. In alkoholischer Lösung giebt er mit Eisenchlorid intensiv dunkelrotbraune Farbenreaktion. In Alkali löst er sich leicht mit bläulich roter Farbe, die auf Zusatz von Säuren, auch von Kohlensäure, scharf in Gelbrot übergeht.

Da ein Kristallisationsmittel nicht gefunden werden konnte und die Verbrennung wechselnde, von einander abweichende Zahlen ergab, kann eine Konstitutionsformel nicht aufgestellt werden. Der Umstand, dafs Orcin unter den gleichen Bedingungen mit Orthoameisensäureester nicht reagiert, macht es wahrscheinlich, dafs es sich nicht um einen Eingriff in die intracarbonyle Methylengruppe handelt, sondern dafs eine Kondensation in o-p-Stellung erfolgt.

Erwärmt man die Lösung von Resorcin in Eisessig mit Orthoameisensäureester im Wasserbad, so erhält man je nach der Menge des angewandten Orthoameisensäureesters verschiedene Produkte.

Zusatz von $^1/_4$ und $^1/_2$ Mol. Orthoameisensäureester zu 1 Mol. Resorcin führt in kurzer Zeit zur Abscheidung des oben beschriebenen löslichen Resorcinkörpers, Gegenwart von 1 Mol. Ester oder mehr zur Abscheidung des

unlöslichen Resorcinkörpers.

10 g Resorcin werden in 30 g Eisessig gelöst und mit 20 g Orthoameisensäureester — $1^1/_2$ Mol. auf 1 Mol. Resorcin — auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einigen Minuten schon ist die Flüssigkeit angefüllt mit einem dunkelbraunen Körper. Man läfst noch einige Zeit auf dem Wasserbade, filtriert ab, wäscht mit Eisessig nach und erhält so nach dem Trocknen im Vakuum 12 g des dunkelbraunen Körpers. In Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln ist der Körper unlöslich. Sein Schmelzpunkt liegt oberhalb von 295°. Beim Erwärmen mit 15proz. Kalilauge geht er mit tief rotbrauner Farbe in Lösung. $^1/_{10}$ n KOH löst ihn nur wenig; die weinrote Lösung zeigt, besonders auf Zusatz von Alkohol, grüne Fluorescenz, die beim Erwärmen verschwindet.

C. Cyanessigsäureester.

Versuche mit Säureanhydriden.

10 g Cyanessigsäureester wurden mit 30 g Essigsäureanhydrid und 1 g (ungefähr $^1/_7$ Mol.) Natriumacetat drei Stunden in einem schräg nach aufwärts gestellten Destillierkölbchen, dessen Ansatzrohr

als Rückflufskühler diente, gekocht, wobei reichliche Kohlensäureentwicklung auftrat.

Die anfangs in üblicher Weise durch Abdestillieren resp. Zerstören des Anhydrids mit Alkohol und Ausziehen mit Sodalösung durchgeführte Isolierung des Acetylcyanessigesters wurde dahin vereinfacht, dafs das Reaktionsprodukt zur Entfernung des Natriumacetats mit Wasser, dann auf Zusatz von Äther mit überschüssiger wäfsriger Kupferacetatlösung durchgeschüttelt wurde, wobei sich das schwer lösliche, lichtgrüne Kupfersalz des Acetylcyanessigsäureesters[1]) fast quantitativ abscheidet.

Kupferacetylcyanessigsäureester.

0,2498 g Substanz gaben 0,0549 g CuO.

Für $(C_7H_8O_3N)_2Cu$ berechnet Cu 17,10 %, gefunden 17,56 %.

Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Chloroform. Aus Alkohol-Chloroformgemisch umkristallisiert, zeigt es den Schmelzpunkt 235°.

Das Kupfersalz wird in Äther suspendiert und durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Es wurden so gewonnen ca. 2,5 g Acetylcyanessigsäureester, die zur Reinigung der Vakuumdestillation unterworfen wurden. Im Vorlauf liefs sich etwas Cyanacetylaceton, Schmelzpunkt ca. 50°, nachweisen, während die Hauptmenge unter einem Druck von 18 mm bei 112—114° überdestillierte.

Acetylcyanessigsäureester.

0,3742 g Substanz gaben 29,1 ccm N (13°, 719 mm).

Berechnet für $C_7H_9O_3N$: 9,05 % N, gefunden 9,11 %.

Titration: 0,5519 g Substanz brauchten zur Neutralisation (Indikator Phenophtalein) 35,5 ccm $^1/_{10}$ n KOH, während sich berechnen, 1 Mol. Alkali, 35,57 ccm.

Der Schmelzpunkt liegt bei 26°.

Die stark sauren Eigenschaften des Acetylcyanessigsäureesters zeigen sich auch darin, dafs er seiner ätherischen Lösung schon durch Natriumacetat in erheblicher Menge entzogen wird.

Gegen Alkali ist er im Gegensatz zum Acetylmalonsäureester recht beständig. Nach $2^1/_2$ stündigem Erwärmen auf dem Wasserbad mit $^1/_{10}$ n KOH wurde statt berechnet 0,47 g Cusalz noch 0,42 g zurückgewonnen. Um so bemerkenswerter ist die leichte Abspaltbarkeit der Acetylgruppe bei der Reaktion mit Phenylhydrazin, die nur zur Bildung des bei 124° schmelzenden Acetylphenylhydrazins

1) Haller, A. ch. 17, 204.

führte. Es war gleichgültig, ob molekulare Mengen Acetylcyanessigsäureester und Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erwärmt wurden, ob in essigsaurer Lösung gearbeitet wurde, oder ob der Acetylcyanessigsäureester mit einer wäfsrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin in der Kälte geschüttelt wurde; stets bildete sich in erheblicher Menge Acetylphenylhydrazin. Beim Zusammengiefsen von freiem Acetylcyanessigsäureester und Phenylhydrazin erwärmt sich die Flüssigkeit stark, und auf Zusatz von Äther fällt das bei 83° schmelzende Phenylhydrazinsalz des Acetylcyanessigsäureesters aus. Weder ein Hydrazon, noch ein Pyrazolon oder Amidopyrazol konnte erhalten werden.

Bei der Bildung des Acetylcyanessigsäureesters aus Cyanessigsäureester und Essigsäureanhydrid kann das Natriumacetat durch Pyridin ersetzt werden, ebenso durch Triaethylamin Tripropylamin, aber nicht durch Anilin, Dimethylanilin oder Chinolin; ebensowenig findet bei Ausschlufs von Alkali Acetylierung statt.

Die Aufarbeitung geschah in der Weise, dafs das Reaktionsprodukt mit Äther versetzt, dann zur Entfernung des Pyridins mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure und wieder mit Wasser ausgeschüttelt wurde, und schliefslich aus der ätherischen Lösung durch Schütteln mit überschüssiger wäfsriger Kupferacetatlösung das Cusalz ausgefällt wurde [1]).

5,6 g Cyanessigsäureester, 1,2 g Pyridin (etwa $^2/_7$ Mol.) und 10 g Essigsäureanhydrid lieferten nach zweistündigem Kochen 2,6 g Cuacetylcyanessigsäureester.

Selbst in der Kälte vermittelt Pyridin die Acetylierung und zwar dann in ungefähr seiner Menge entsprechendem Mafse, während es warm als Kontaktsubstanz wirkt:

5,6 g Cyanessigsäureester, 1 g Pyridin, 10 g Essigsäureanhydrid lieferten nach 24stündigem Stehen in der Kälte 1,7 g Cusalz. 5,6 g Cyanessigester, 4 g Pyridin, 10 g Essigsäureanhydrid gaben unter denselben Bedingungen 4 g Kupferacetylcyanessigsäureester.

Bei längerem Kochen von Cyanessigsäureester mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Pyridin geht die Einwirkung weiter und

---

1) Essigsäureanhydrid wird von Wasser nur langsam angegriffen. Ein Zusatz von Pyridin führt unter starker Erwärmung fast augenblicklich das Anhydrid in Essigsäure über. Anscheinend genügen geringe Mengen von Pyridin. — Vergl. auch Verley und Bölsing, B. 34, 3354.

führt unter fortgesetzter CO_2entwicklung zu dem auch bei Gegenwart von Natriumacetat entstehenden Cyanacetylaceton [1]).

Cyanessigsäureester, Pyridin und Essigsäureanhydrid lieferten nach 18stündigem Kochen ein mehr blaugrün gefärbtes Kupfersalz, das bei der Zerlegung mit verdünnter Schwefelsäure in ätherischer Suspension Cyanacetylaceton ergab: Schmelzpunkt 50°, durch mehrmaliges Umkristallisieren noch etwas zu erhöhen.

0,2055 g Substanz lieferten bei 21,8° und 718 mm 22 ccm N.

Berechnet für $C_6H_7O_2N$: 11,20 % N, gefunden 11,47 %

Titration: 0,1551 g Substanz brauchten zur Neutralisation (Phenolphtalein als Indikator) 12,3 ccm $^1/_{10}$ n KOH, berechnet 12,5 ccm.

Versuche, in den Cyanessigsäureester bei Gegenwart von Pyridin durch

Benzoesäureanhydrid

den Benzoylrest einzuführen, blieben erfolglos. Sowohl in der Kälte als auch beim Erwärmen bildeten sich ölige Produkte, in denen nur Benzoesäureanhydrid und Benzoesäure nachzuweisen waren. Nicht minder unerfreulich blieben die Versuche mit

Bernsteinsäureanhydrid,

Cyanessigsäureester und Pyridin. In wechselnden Mengeverhältnissen wurde teils im Ölbad auf 130°, teils im Wasserbad kürzere und längere Zeit erwärmt, ohne dafs aus dem Reaktionsgemisch einheitliche Körper gewonnen werden konnten. Ersatz des Pyridins durch Tripropylamin verbesserte das Resultat nicht.

Versuche mit

Phtalsäureanhydrid

unter verschiedenen Bedingungen liefsen nur reichliche Mengen Phtalsäure zurückgewinnen.

Statt des Cyanessigesters den **Homophtalsäureester** durch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat zu acetylieren, gelang ebensowenig wie den **Phenylessigsäureester** oder das **Benzylcyanid.**

Versuche mit Säurechloriden.

Acetylchlorid.

In das Gemisch von 10 g Cyanessigsäureester, 1 Mol., und 10 g Pyridin, knapp $1^1/_2$ Mol., wurde unter Kühlung $7^1/_2$ g, gut 1 Mol.,

1) Traube, B. 31, 2944.

Acetylchlorid eingetropft, wobei die Masse unter Rotbraunfärbung zu einem Brei von salzsaurem Pyridin erstarrte. Nach 24 Stunden wurde mit Äther versetzt und zur Entfernung des Pyridins mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure und wieder mit Wasser durchgeschüttelt, worauf auf Zusatz von überschüssiger wäfsriger Kupferacetatlösung das Kupfersalz des Acetylcyanessigsäureesters in einer Menge von 10 g, entsprechend etwa 60 % der Theorie, sich abschied.

Der aus dem Salz in ätherischer Suspension durch verdünnte Schwefelsäure freigemachte Acetylcyanessigsäureester wurde durch Schmelzpunkt 26° und Titration identifiziert. 0,2314 g Substanz brauchten zur Neutralisation (Indikator Phenolphtalein) 14,9 ccm $^1/_{10}$ n KOH, berechnet für $C_7H_9O_3N$ 14,92 ccm.

Versuche, in denen das Pyridin durch Chinolin und durch Dimethylanilin ersetzt war, lieferten keinen Acetylcyanessigsäureester.

Durch einen Überschufs von Pyridin und Acetylchlorid ein Diacetylierungsprodukt zu gewinnen, gelang nicht. Es bildete sich nur Acetylcyanessigsäureester in der gewohnten Ausbeute.

Malonester

liefs sich unter den beim Cyanessigester angegebenen Bedingungen mit Acetylchlorid und Pyridin nicht acetylieren.

Isobutyrylchlorid.

Zu einem Gemisch von 1 Mol. Cyanessigsäureester und 2 Mol. Pyridin wurde unter Eiskühlung $1^1/_2$ Mol. Isobutyrylchlorid hinzugetropft. Die Flüssigkeit färbte sich rotbraun, und nachdem etwa die Hälfte des Chlorids hinzugefügt war, schied sich ein fester Körper aus, der schliefslich die ganze Flüssigkeitsmenge erfüllte. Nach einigen Tagen Stehens wurde mit Äther versetzt und das Pyridin in der üblichen Weise entfernt. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb eine zähflüssige rotbraune Masse, die bei der Vakuumdestillation bei 15 mm Druck und einer von 120 bis schliefslich auf 235° gesteigerten Badtemperatur gleichmäfsig zwischen 80 und 150° als hellrötliches Öl überging, das sogleich auf das Kupfersalz verarbeitet wurde.

In ätherischer Lösung mit wäfsriger Kupferacetatlösung geschüttelt schied sich aus dem intensiv gefärbten Äther allmählich das Kupfersalz des Isobutyrylcyanessigsäureesters[1]) ab, das sich schneller und vollständiger durch direktes Verdunsten des Äthers gewinnen läfst. Umkristallisiert aus Benzol und Ligroin schmilzt es bei 201°.

1) Haller, C. r. 106, 1083.

Nach dem Trocknen bei 110°, bei dem ein Gewichtsverlust nicht konstatiert werden konnte, ergaben 0,2287 g Substanz 0,0423 g CuO.

Berechnet für $(C_9H_{12}O_3N)_2$: Cu 14,86 %, gefunden 14,78 % Cu.

Isovalerylchlorid.

Cyanessigsäureester, Pyridin und Isovalerylchlorid in der gleichen Weise wie oben verarbeitet, lieferten bei der Vakuumdestillation ein bei 10 mm Druck und einer von 120° bis auf 235° gesteigerten Badtemperatur eine gleichmäfsig zwischen 80 und 131° übergehende wasserklare Flüssigkeit mit starker rotbrauner Eisenchloridreaktion. Bei der Verarbeitung auf das Kupfersalz färbte sich der Äther wieder intensiv grün, doch mufs man zur Gewinnung des Salzes den Äther verdunsten lassen, da es — wie in Alkohol — in Äther leicht löslich ist. Unter Zusatz von Ligroin aus Benzol umkristallisiert schmilzt das hellgrüne Kupfersalz bei 167—168° ohne Zersetzung.[1])

Beim Trocknen bei 110° tritt kein Gewichtsverlust ein:

0,1481 g Substanz gaben 0,0258 g CuO.

Berechnet für $(C_{10}H_{14}O_3N)_2Cu$: 13,95 % Cu, gefunden 13,92 %.

Der aus dem Kupfersalz freigemachte Isovalerylcyanessigester siedet unter 16 mm scharf bei 136°. — Klobb giebt für 21 mm den Siedepunkt 138—140° an. Eine Stickstoffbestimmung des nicht erstarrten Esters gab folgendes Resultat:

Angewandte Substanz: 0,3101 g.

Gefunden: (B 716 mm, T 16°) V 19,23 ccm N.

Für $C_{10}H_{15}O_3N$ berechnet: N 7,12 %, gefunden 6,80 %.

Phenylhydrazin spaltet ihn analog dem Acetylcyanessigester unter Bildung von Isovalerylphenylhydrazin.[2])

Benzoylchlorid

wirkt in ätherischer Lösung ohne weiteren Zusatz auf Cyanessigsäureester nicht ein. Zusatz von Pyridin bewirkt die Bildung störender Nebenprodukte; aus dem dabei entstehenden Reaktionsgemisch liefs sich Benzoylcyanessigsäureester auch nicht in Spuren gewinnen.

Chinolin hingegen vermittelt, wie eine Wiederholung der Michael'schen[3]) Versuche bestätigte, die Benzoylierung.

---

1) Klobb, A. ch. (7) 10, 147, findet für das aus Alkohol umkristallisierte Kupfersalz den Schmelzpunkt 110—115° unter Zersetzung.

2) Bamberger, B. 31, 2635.

3) B. 38, 50.

Das in der gewöhnlichen Weise aus dem Benzoylcyanessigsäureester gewonnene Kupfersalz gab nach dem Trocknen bei 120° bei der Verbrennung folgende Resultate:

Angewandte Substanz: 0,2826 g, gefunden 0,0450 CuO.

Berechnet für $(C_{12}H_{10}O_3N)_2Cu$: 12,82 % Cu, gefunden: 12,72 %.

Die Einwirkung von Succinylchlorid

auf Cyanessigsäureester bei Gegenwart von Pyridin ergab das gleiche unerfreuliche Resultat, wie das Bernsteinsäureanhydrid. Aus der tiefschwarz gefärbten Reaktionsmasse liefs sich nur Bernsteinsäure als festes Produkt isolieren.

Cyanacetophenon.

$CN.CH_2.CO.C_6H_5$.

1 Mol.-Gewicht Cyanacetophenon wird in etwa $1^1/_2$ Mol. Gewicht Pyridin gelöst und mit 2 Mol. Gewicht Essigsäureanhydrid versetzt. Nach etwa 12stündigem Stehen wird die dunkelrote Flüssigkeit aufgearbeitet. Nach Zerstörung des Essigsäureanhydrids im Vakuum unter Zusatz von Alkohol, und nach Entfernen des Pyridins mit verdünnter Schwefelsäure giebt die ätherische Lösung an Soda ein durch Säuren wieder ausfallendes Gemisch ab, das neben Spuren von unverändertem Cyanacetophenon der Hauptsache nach Acetylcyanacetophenon[1]) enthält. Die Trennung dieser beiden Körper erfolgt durch Behandeln mit Natriumacetatlösung, die nur das Acetylcyanacetophenon, durch Säuren wieder ausfällbar, löst. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmilzt der Körper bei 75—$75^1/_2$°. Das Ergebnis der Stickstoffbestimmung und der Titration, sowie die übereinstimmenden Eigenschaften zeigen seine Identität mit dem von Burns[1]) auf anderem Wege erhaltenen Cyanbenzoylaceton.

Stickstoffbestimmung:

Angew. Substanz: 0,1983 g gefunden (T = 12°, B = 713,8 mm) V 13,6 ccm.

Berechnet für $C_{11}H_9O_2N$: N 7,50 %, gefunden 7,64 % N.

Titration: 0,1380 g Substanz verbrauchten bis zur Rötung von Phenolphtalein 7,35 ccm $^1/_{10}$ n KOH, berechnet für $C_{11}H_9O_2N$ 7,37 ccm.

Acetylcyanacetophenon giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung intensiv rotbraune Färbung; in ätherischer Lösung mit Kupfer-

---

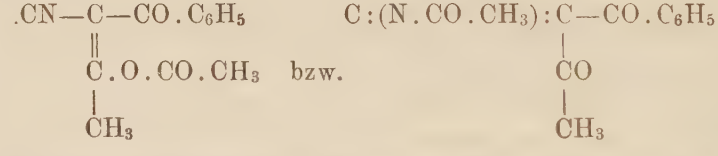
1) J. pr. Ch. 47, 113. Burns giebt als Schmelzpunkt 74 an.

acetatlösung geschüttelt, scheidet es das grüne Kupfersalz ab, das in den üblichen Lösungsmitteln kaum löslich, um 280° unter Zersetzung schmilzt. Charakteristisch für das Acetylcyanacetophenon — und zur Trennung von Cyanacetophenon ebenso wie die Kupfersalzbildung sehr geeignet — ist seine Löslichkeit in Natriumacetatlösung.

Die durch Ausschütteln mit Soda von sauren Bestandteilen befreite ätherische Lösung des Acetylierungsproduktes hinterläfst in geringer Menge ein dunkelgefärbtes neutrales Öl, das bei der Verseifung mit methylalkoholischem Kali Acetylcyanacetophenon liefert.

Die Einwirkung von 1 Mol. Acetylchlorid auf 1 Mol. Cyanacetophenon in Gegenwart von $1^1/_2$ Mol. Pyridin ergab dieselben Produkte wie Essigsäureanhydrid: Das C-Acetylderivat, Acetylcyanacetophenon, neben geringen Mengen eines neutralen Körpers, der bei der Verseifung Acetylcyanacetophenon liefert.

In dem neutralen Öl scheint ein Produkt vorzuliegen, bei dem die Acetylierung weitergegangen ist und aufser am Kohlenstoff auch noch am Sauerstoff oder Stickstoff erfolgt ist. Dafs die so gebildeten Produkte



leicht bei der Verseifung in Acetylcyanacetophenon übergehen müfsten, ist ersichtlich.

D. Laevulinsäure und Phenylisocyanat.

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.COOH + C_6H_5N:C:O \longrightarrow$$

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.O.CO.NHC_6H_5\ (?)$$

Bei der Vereinigung molekularer Mengen geschmolzener Laevulinsäure mit Phenylisocyanat tritt eine geringe Temparaturerhöhung ein. Das anfangs klare Gemisch beginnt nach einiger Zeit fest zu werden und erstarrt schliefslich zu einer weifsen harten Masse. Nach einigen Stunden Stehens läfst sich das Rohr fast ohne Druck öffnen, der Geruch nach Phenylisocyanat ist verschwunden, wenn man die richtigen Mengenverhältnisse sehr genau getroffen hat.

Der farb- und geruchlose Rohrinhalt ist ein aufserordentlich unbeständiger Körper, der nicht zur Analyse gebracht werden konnte, da sein leicht erfolgender Zerfall eine Reinigung nicht möglich machte.

Ein einigermafsen deutlicher Schmelzpunkt ist nicht zu beobachten, beim Erwärmen zerfällt des Körper unter Auftreten starken Cyanatgeruches.

Während Laevulinsäure in ätherischer Lösung mit Wasser geschüttelt, fast sofort ganz in das Wasser übergeht, braucht das Additionsprodukt merkliche Zeit, um aus seiner ätherischen Lösung den Laevulinsäurerest an Wasser abzugeben, wie sich durch Titration der wäfsrigen Lösung verfolgen läfst.

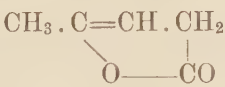
Behandelt man ihn mit Wasser, tritt intensiver Geruch nach Phenylisocyanat auf, der wieder verschwindet, während Diphenylharnstoff (Smp. 235°) sich ausscheidet. Aus der wäfsrigen Lösung wurde die Laevulinsäure in Form ihres in charakteristischen Tafeln kristallisierenden Silbersalzes nachgewiesen.

Aus der mit Wasser versetzten Lösung des Reaktionsproduktes in Äther scheidet sich in kurzer Zeit Diphenylharnstoff ab.

Nach dem Erwärmen und Eindampfen mit Alkohol kristallisieren aus der wäfsrigen Lösung des Rückstandes die langen dünnen Nadeln des bei 52° schmelzenden Carbanilsäureaethylesters aus.

Wäfsriges Ammoniak führt das aus dem Zerfall des Additionsproduktes herrührende Phenylisocyanat in Monophenylharnstoff über. Das Additionsprodukt wird einige Minuten mit wäfsrigem Ammoniak auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten und Abfiltrieren von etwas ausgeschiedenem Diphenylharnstoff wird das ammoniakalische Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt. Beim Erkalten kristallisieren reichliche Mengen von Monophenylharnstoff, die nach dem Umkristallisieren aus kochendem Wasser den gewünschten Schmelzpunkt 147° zeigen.

Bei der Destillation des Reaktionsproduktes im Vakuum wurde neben viel Diphenylharnstoff ein Öl erhalten, in dem Angelicalacton



durch die Reduktionswirkung auf ammoniakalische Silberlösung nachweisbar war. Nach dem Ausschütteln des in Äther gelösten Öles mit Sodalösung, die das Angelicalacton nach Überführung in Laevulinsäure und eventuell primär gebildete Laevulinsäure aufnahm, hinterblieben nur Spuren eines neutralen Körpers. In der Sodalösung wurde die Laevulinsäure in Form ihres Silbersalzes nachgewiesen.

Beim Erwärmen des Reaktionsproduktes auf dem Wasserbade begann sofort eine lebhafte CO_2entwicklung, die nach $^1/_2$—$^3/_4$ Stunden beendet war. Der Kolbeninhalt wurde mit Chloroform durchgeschüttelt, das grofse Mengen von Diphenylharnstoff ungelöst zurückliefs. Nach dem Verdunsten des Chloroforms wurde der Rückstand in Äther aufgenommen und zur Entfernung mit Soda durchgeschüttelt, worauf eine geringe Menge eines zähflüssigen gelben Öles zurückblieb, das nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte, und in dem das Anilid der Laevulinsäure $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.NH.C_6H_5$ vermutlich vorliegt. In der Sodalösung wurde die Laevulinsäure durch Überführung in ihr bei 108° schmelzendes Phenylhydrazon nachgewiesen. Dafs sie zum Teil wenigstens als Angelicalacton in der ursprünglichen Chloroformlösung vorhanden war, beweist die reduzierende Wirkung der Chloroformlösung auf ammoniakalische Silberlösung.

Dieselbe Zersetzung scheint langsam beim Aufbewahren des Reaktionsproduktes aus Laevulinsäure und Phenylisocyanat im eingeschmolzenen Rohr einzutreten.

Laevulinsäureester und Phenylisocyanat reagieren nicht in der gleichen Weise mit einander. Auch nach wochenlangem Stehen teils bei gewöhnlicher, teils bei Wasserbadtemperatur hatte das flüssige Gemisch keinerlei Kristalle abgeschieden. Auch Essigsäureanhydrid gegenüber verhält sich Laevulinsäureester indifferent [1]).

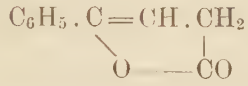
β-Benzoylpropionsäure und Phenylisocyanat.

In ganz analoger Weise wie mit Laevulinsäure erstarrt eine Lösung von β-Benzoylpropionsäure in der molekularen Menge Phenylisocyanat nach einigen Stunden zu einem harten, festen Körper, der keinen Geruch nach Phenylisocyanat mehr zeigt. Beim Übergiefsen des Additionsproduktes mit Äther, in dem es nicht leicht löslich ist, tritt der Geruch nach Phenylisocyanat schnell wieder auf, ebenso beim trockenen Erhitzen. Die Ätherlösung wurde mit Wasser versetzt; nach geraumer Zeit waren reichliche Mengen Diphenylharnstoff (Schmelzpunkt 235°) auskristallisiert, und aus der wäfsrig-ätherischen Lösung schieden sich beim Verdunsten neben etwas Diphenylharnstoff Kristalle ab, die nach dem Umkristallisieren aus kochendem Wasser den Schmelzpunkt 116° der β-Benzoylpropionsäure zeigten.

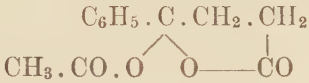
Der Versuch, die β-Benzoylpropionsäure zu acetylieren, mifslang. Bei Wasserbadtemperatur führt die Einwirkung von Essigsäureanhydrid

1) Bredt, A. 256, 336.

auf β-Benzoylpropionsäure sogleich zur Wasserabspaltung und zur Bildung von Phenylcrotonlacton,



ohne dafs das der Acetyllaevulinsäure entsprechende Produkt



hätte gefafst werden können[1]), während bei gewöhnlicher Temperatur die β-Benzoylpropionsäure von Essigsäureanhydrid nicht verändert wird.

An dieser Stelle sei von einigen Versuchen mit anderen Dicarbonylverbindungen kurz berichtet.

Pyromekonsäure.

Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Pyromekonsäure führte sowohl beim Kochen im offenen Gefäfse als auch beim Erhitzen im Einschlufsrohre auf 200°, beidemale unter Zusatz von etwas Natriumacetat[2]), nur zu dem zuerst von Ost[3]) durch Kochen von Acetylchlorid mit Pyromekonsäure erhaltenen neutralen O-Acetylderivat vom Schmelzpunkt 91°. Saure Produkte wurden nicht erhalten. Das O-Acetylderivat zeigt mit Eisenchlorid keine Färbung, bildet kein Kupfersalz; schon durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Soda wird es gespalten unter Rückbildung von Pyromekonsäure.

Molekulare Mengen Phenylisocyanat und Pyromekonsäure unter Zusatz einer Spur Natriumacetat einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, lieferten ein ziemlich beständiges, aus Alkohol oder Chloro-

---

1) Der von Pechmann, B. 15, 889, durch Kochen von Essigsäureanhydrid und β-Benzoylpropionsäure erhaltene und als gemischtes Säureanhydrid angesprochene Körper ist Phenylcrotonlacton.

2) Der Zusatz von Natriumacetat scheint notwendig zu sein, denn ohne einen solchen Zusatz gewann Ihlée die Pyromekonsäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid stets unverändert wieder. A. 88, 38.

3) J. pr. Ch. 19, 187.

form umkristallisierbares Reaktionsprodukt vom Schmelzpunkt 150°. In Äther ist es kaum löslich. Beim trocknen Erhitzen zerfällt es in die Komponenten, in Phenylisocyanat, kenntlich an dem intensiven Geruch, und in Pyromekonsäure, charakterisiert durch ihre Sublimationsfähigkeit.

Diacetbernsteinsäureester.

$$\begin{array}{l} CH_3.CO.CH{-}CO.OC_2H_5 \\ \qquad\qquad\;| \\ CH_3.CO.CH{-}CO.OC_2H_5 \end{array}$$

Die Mischung molekularer Mengen Phenylisocyanat und Diacetbernsteinsäureester mit einer geringen Menge Natriumacetat blieb bei zweitägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur anscheinend unverändert. Daraufhin wurde mehrere Tage im Wasserbade erwärmt, wobei die Mischung zu einer dickflüssigen gelbbraunen Masse erstarrte. Neben Diphenylharnstoff ward durch Ausziehen der Masse mit Äther eine Flüssigkeit gewonnen, die bei der Verseifung mit methylalkoholischem Kali einen Körper mit den Eigenschaften der Carbopyrotritarsäure lieferte:

$$\begin{array}{l} CH_3.C{=}C{-}COOH \\ \;\;O\!\!<\qquad\;| \\ CH_3.C{=}C{-}COOH \end{array}$$

Das Phenylisocyanat hat also hier lediglich wasserentziehend gewirkt, ein Carbanilid konnte nicht gefunden werden.

In gleicher Richtung verliefen die Versuche mit

Acetonylaceton.

$$CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3.$$

Die schon in der Kälte auftretende Entwicklung von Kohlensäure beim Versetzen mit Phenylisocyanat und die reichliche Bildung von Diphenylharnstoff ließen die wasserentziehende Wirkung des Phenylisocyanats erkennen und machten die Isolierung von etwa primär gebildeten Carbaniliden nicht möglich.

Lebenslauf.

Der Verfasser der Arbeit: „Zur Kenntnis der Acetylierung und Carbanilidbildung bei 1,3-Dicarbonylverbindungen und verwandten Körpern", Fritz Alexander Breest, wurde geboren am 13. Juli 1879 zu Pieske, Provininz Posen, als Sohn des Rittergutsbesitzers Franz Breest. Nach Absolvierung des humanistischen Gymnasiums zu Frankfurt a/O., Ostern 1897, hörte er im Sommer 1897 an der Universität zu Lausanne und die beiden folgenden Semester in München bei den Herren Professoren v. Bechmann, Birkmeyer, Grueber und v. Sicherer Vorlesungen der Jurisprudenz. Im Herbst 1898 wandte er sich naturwissenschaftlichen Studien zu und besuchte Vorlesungen der folgenden Professoren und Dozenten: v. Baeyer, Dieckmann, Giesenhagen, Goebel, v. Groth, Hofmann, Königs, v. Lommel, Piloty, v. Röntgen, Sand, Solereder, Thiele, Weinschenk, Wieland, Willstätter, Zehnder, v. Zittel. Nach Abschlufs der chemischen Vorbereitungsarbeiten im hiesigen Laboratorium, Ostern 1904, begann er unter Leitung von Herrn Professor Dr. W. Dieckmann eine wissenschaftliche Arbeit, deren Resultate in dieser Dissertation niedergelegt wurden.